BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON





BIOCHEMISCHES HANDLEXIKON

BEARBEITET VON

H. ALTENBURG-BASEL, I. BANG-LUND, K. BARTELT-PEKING, FR. BAUM-BERLIN, C. BRAHM-BERLIN, W. CRAMER-EDINBURGH, K. DIETERICH-HELFENBERG, R. DITMAR-GRAZ, M. DOHRN-BERLIN, H. EINBECK-BERLIN, H. EULER-STOCKHOLM, E. ST. FAUST-WÜRZBURG, C. FUNK-BERLIN, O. v. FÜRTH-WIEN, O. GERNGROSS-BERLIN, V. GRAFE-WIEN, J. HELLE-BERLIN, O. HESSE-FEUERBACH, K. KAUTZSCH-BERLIN, FR. KNOOP-FREIBURG I. B., R. KOBERT-ROSTOCK, J. LUNDBERG-STOCKHOLM, O. NEUBAUER-MÜNCHEN, C. NEUBERG-BERLIN, M. NIERENSTEIN-BRISTOL, O. A. OESTERLE-BERN, TH. B. OSBORNE-NEW HAVEN, CONNECT., L. PINCUSSOHN-BERLIN, H. PRINGSHEIM-BERLIN, K. RASKE-BERLIN, B. v. REINBOLD-KOLOZSVÁR, BR. REWALD-BERLIN, A. ROLLETT-BERLIN, P. RONA-BERLIN, H. RUPE-BASEL, FR. SAMUELY-FREIBURG I. B., H. SCHEIBLER-BERLIN, J. SCHMID-BRESLAU, J. SCHMIDT-STUTTGART, E. SCHMITZ-FRANKFURT A. M., M. SIEGFRIED-LEIPZIG, E. STRAUSS-FRANKFURT A. M., A. THIELE-BERLIN, G. TRIER-ZÜRICH, W. WEICHARDT-ERLANGEN, R. WILLSTÄTTER-ZÜRICH, A. WINDAUS-FREIBURG I. B., E. WINTERSTEIN-ZÜRICH, ED. WITTE-BERLIN, G. ZEMPLÉN-SELMECZBÁNYA, E. ZUNZ-BRÜSSEL

HERAUSGEGEBEN VON

PROFESSOR DR. EMIL ABDERHALDEN

DIREKTOR DES PHYSIOLOG. INSTITUTES DER TIERÄRZTLICHEN HOCHSCHULE IN BERLIN

VI. BAND

FARBSTOFFE DER PFLANZEN- UND DER TIERWELT.





BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1911

Inhaltsverzeichnis.

Pflanzenfarbstoffe.

A. Chlorophyll.

Von

Richard Willstätter-Zürich.

Chlorophyll (Amorphes Chlorophyll).

Nicht analysiert. Schätzung des Mol.-Gewichts 909.

Schätzung der Formel: $C_{55}H_{72}O_6N_4Mg = [MgN_4C_{31}H_{29}](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39})$.

Zusammensetzung[1]): Chlorophyll ist ein Derivat einer Tricarbonsäure von ungefähr der Formel $C_{34}H_{32}O_6N_4Mg = [MgN_4C_{31}H_{29}] \cdot (COOH)_3$ oder einer um 2 H-Atome reicheren Tricarbonsäure $C_{34}H_{34}O_6N_4Mg = [MgN_4C_{31}H_{31}] \cdot (COOH)_3$. Ein Carboxyl ist mit Phytol, ein zweites mit Methylalkohol verestert. Die Tricarbonsäure wird Chlorophyllin genannt.

Vorkommen: Das grüne Pigment der Kohlensäure assimilierenden Pflanzen.

H. C. Sorby[2]), N. A. Monteverde[3]), L. Marchlewski und C. A. Schunck[4]) und namentlich M. Tswett[5]) finden, daß 2 grüne Farbstoffe in den Auszügen der Blätter existieren. Nach Tswett kommen auch beide in den Blättern nebeneinander vor („blaues" und „gelbes" Chlorophyll nach Sorby, Chlorophyll und Allochlorophyll nach Marchlewski und Schunck, α- und β-Chlorophyllin nach Tswett). Nach Tswett macht α $^5/_6$, β $^1/_6$ des gemischten Chlorophylls aus. Tswett bezeichnet ersteres als blau, das letztere als grün in Äther. Es ist indessen wohl möglich, daß β sich durch eine Umwandlung von α bildet, vielleicht durch eine geringe Änderung im Molekül. In den Lösungen erleidet Chlorophyll sehr leicht Veränderungen. — Trennung von α und β für die spektroskopische Untersuchung am besten nach Tswett durch chromatographische Adsorptionsanalyse.

Darstellung: Auszüge aus frischen oder getrockneten Blättern mit verschiedenen Lösungsmitteln, besonders Alkohol, enthalten Chlorophyll mit Carotin, Xanthophyll und sehr viel farblosen Begleitern. Es ist noch nicht gelungen, Chlorophyll für die Analyse zu isolieren.

Bestimmung:[6]) Chlorophyll wird mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die gelben Begleiter werden dann ausgeäthert. Die gereinigte Chlorophyllinsalzlösung wird colorimetrisch mit krystallisiertem Chlorophyll verglichen. Das Gewicht des amorphen Chlorophylls ist ungefähr 36% größer als der farbäquivalente Betrag von krystallisiertem Chlorophyll.

Physiologische Bedeutung: Die Chlorophyllkörper sind das Organ der Kohlensäureassimilation in der Pflanze, und zwar stellen dieselben den Sitz des gesamten Assimilationsprozesses dar; in ihnen erfolgt nach Engelmann[7]) die mit der Reduktion der Kohlen-

---

1) R. Willstätter, Annalen d. Chemie **350**, 48 [1905]. — R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 205 [1907]. — Die Angaben über die Zusammensetzung des Chlorophylls und über die Beziehungen des phytolhaltigen amorphen Chlorphylls zum phytolfreien krystallisierten sind einer unveröffentlichten Arbeit entnommen. Die an den zit. Stellen veröffentlichte Betrachtung des krystallisierten Chlorophylls wird dadurch berichtigt.

2) H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. **15**, 433 [1867]; **21**, 442 [1873].

3) N. A. Monteverde, Acta Hordi Petropolitani **13**, Nr. 9, 123 [1893].

4) L. Marchlewski u. C. A. Schunck, Journ. f. prakt. Chemie **62**, 247 [1900].

5) M. Tswett, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **25**, 137, 388 [1907].

6) R. Willstätter, F. Hocheder u. E. Hug, Annalen d. Chemie **371**, 9 [1909].

7) Th. W. Engelmann, Bot. Ztg. **39**, 441 [1881].

säure verbundene Sauerstoffausscheidung. Dabei kann die Funktion des Chlorophylls eine doppelte sein. Vielleicht bewirkt es chemisch die Reduktion der Kohlensäure. Physikalisch dient der Farbstoff durch die Absorption des Sonnenlichtes zur Bindung der für die Reduktion der Kohlensäure erforderlichen Energie. Das Maximum der Assimilationsintensität im Spektrum fällt mit der Region der Hauptabsorption im Rot zusammen, und ein zweites Maximum liegt im Blau bei der Fraunhoferschen Linie F[1]). Nach Stahl[2]) ist die Laubfarbe als eine Anpassung an die Zusammensetzung des bei seinem Gang durch die Atmosphäre modifizierten Sonnenlichtes und als ein Kompromiß zwischen der photochemischen Ausnützung des Lichtes und der Vermeidung der Protoplasmazerstörung durch zu intensive Aufnahme der Strahlen zu betrachten.

Verhalten im Organismus: Als Umwandlungsprodukt des Chlorophylls tritt nach E. Schunck[3]) beim Füttern von Kühen oder Schafen mit Grünfutter Skatocyanin (s. dieses) auf, nach L. Marchlewski[4]) wird unter gleichen Bedingungen Phylloerythrin gebildet (s. dieses), das wahrscheinlich mit Bilipurpurin identisch ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Chlorophyll ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich mit blaugrüner Farbe und roter Fluorescenz. Das Absorptionsspektrum und das Fluorescenzlicht wird an Hand der zahlreichen Literaturangaben beschrieben im IV. Band von H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie (1908). Nach Tswett weisen α- und β-Chlorophyll in Ätherlösung folgende Unterschiede in den Absorptionsspektren auf:

α) Band I bei $\lambda = 675$—640, II 620—600, III 580—560, IV 536—520.

β) Band I bei $\lambda = 648$—635, II Spuren, III 600—585, IV Spuren, V 550—535.

In verdünnter Lösung zeigt α) Band VI bei 438—426, β) bei 462—448.

Chlorophyll ist chemisch indifferent, d. h. es zeigt weder saure noch basische Eigenschaften.

Alkoholyse[5]): Das amorphe Chlorophyll erfährt in alkoholischen Blätterauszügen (z. B. von Galeopsis) bei längerer Berührung mit der Blattsubstanz Umwandlung in „krystallisiertes Chlorophyll“. Die Veränderung ist eine durch ein lipatisches Enzym bewirkte Alkoholyse; sie besteht in der Verdrängung des Phytols durch den als Lösungsmittel angewandten Alkohol.

Abbau: Durch gelinde Einwirkung von Säuren wird aus dem Chlorophyll nur das komplex gebundene Magnesium abgespalten und Phäophytin gebildet, das im übrigen in seiner Zusammensetzung dem Chlorophyll nahesteht und dessen Estergruppen enthält. Die Farbe der Chlorophyllösungen schlägt bei der Reaktion mit Säure in Olivbraun um.

Durch Alkalien werden die zwei Estergruppen verseift. Dabei entstehen die Salze der Tricarbonsäure Chlorophyllin; bei höherem Erhitzen mit methylalkoholischem Kali unter Abspaltung von CO_2 die Dicarbonsäuren Glaukophyllin und Rhodophyllin und die Monocarbonsäuren Pyrrophyllin und Phyllophyllin. Bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge schlägt die Farbe des Chlorophylls zuerst in Gelbbraun um, dann verwandelt sie sich wieder in Chlorophyllgrün.

Derivate:

Krystallisiertes Chlorophyll.[6])

Zusammensetzung: Für die Krystalle aus ätherischer Lösung ist die Zusammensetzung $C_{38}H_{42}O_7N_4Mg$ gefunden worden. 65,83% C, 6,15% H, 8,24% N, 3,40% Mg, 16,38% O. Nach unveröffentlichten Analysen von Willstätter und Utzinger geben die Krystalle unter äußerst niedrigem Drucke bei 100° Wasser und Äther ab, und zwar ca. $1^1/_4$ Mol. Wasser und $^1/_4$ Mol. Äther. Die Zusammensetzung der getrockneten Substanz entspricht der Formel $C_{37}H_{37}O_5N_4Mg$. Dies könnte ein Anhydrid der Säure $C_{37}H_{38}O_6N_4Mg = [MgN_4C_{31}H_{29}] \cdot (COOH)(COOCH_3)(COOC_2H_5)$ sein.

---

1) C. Timiriazeff, Bull. du Congrès intern. de botan. et d'horticult. à St. Petersbourg 1884; The cosmical function of the green plant; Proc. Roy. Soc. **72**, 424 [1903]. — Th. W. Engelmann, Bot. Ztg. **42**, 81 [1884].

2) E. Stahl, Zur Biologie des Chlorophylls. Jena 1909.

3) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **69**, 307 [1901].

4) L. Marchlewski, Bull. de l'Acad. des Sc. de Cracorie **1903**, 638; Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 33 [1904].

5) Unveröffentlichte Untersuchung von R. Willstätter u. H. Stoll.

6) J. Borodin, Botan. Ztg. **40**, 608 [1882]. — N. A. Monteverde, Acta Horti Petropolitani **13**, Nr. 9, 123 [1893]. — R. Willstätter u. M. Benz, Annalen d. Chemie **358**, 267 [1907]. — M. Tswett, Biochem. Zeitschr. **10**, 414 [1908].

Bildung[1]): Aus dem phytolhaltigen (sog. amorphen) Chlorophyll durch Alkoholyse unter der Einwirkung der Blattsubstanz auf den alkoholischen Blätterextrakt von Galeopsis und manchen anderen Pflanzen.

Darstellung[2]): Man maceriert das Mehl der getrockneten Galeopsisblätter mit Alkohol 2 Tage lang und führt dann das Chlorophyll aus dem Alkohol in ätherische Lösung über. Diese wird durch häufiges Schütteln mit Talk und mit Wasser gereinigt und eingeengt.

Physikalische und chemische Eigenschaften[2]): Blauschwarze, prächtig glänzende sechseckige und dreieckige Täfelchen, wahrscheinlich hexagonal, trigonal hemiedrisch. Die Lösungen sind rein grün und fluorescieren stark rot, die ätherische Lösung ist blaustichiger als die alkoholische. Absorptionsspektrum in Alkohol (0,1 g in 5 l, 20 mm Schicht): Band I bei λ = 684—640, II 622—605, III 587—575, IV 542—535, V 478—446, VI und Endabsorption von 446. — Besitzt keinen Schmelzpunkt.

Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Holzgeist und Aceton, reichlich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Benzol, leicht in siedendem Methylal und Dimethylacetal, unlöslich in Petroläther. Läßt sich aus Äther und aus Methylal umkrystallisieren.

Zeigt weder saure noch basische Eigenschaften und verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie amorphes Chlorophyll. Durch Einwirkung von Oxalsäure auf die alkoholische Lösung entsteht Phäophorbin. Mit alkoholischem Kali Farbenumschlag in Gelbbraun und in einigen Minuten wieder in Grün.

Chlorophyllintrimethylester.[3])

Zusammensetzung ungefähr $C_{37}H_{38}O_6N_4Mg = [MgN_4C_{31}H_{29}](CO_2CH_3)_3$.

Bildung: Aus Chlorophyllinkalium (aus amorphem sowie krystallisiertem Chlorophyll) mit Dimethylsulfat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikrokrystallinisch. In allen organischen Solvenzien außer Petroläther sehr leicht löslich. Besteht aus einer mehr grünen und einer blaueren Fraktion. Reagiert leicht mit Oxalsäure unter Abspaltung von Magnesium. Gibt bei der Verseifung mit alkoholischem Kali keinen Farbenumschlag.

Chlorophyllinkalium[4]) ca. $C_{34}H_{29}O_6N_4MgK_3$. Aus verdünnter alkoholischer Lösung von krystallisiertem Chlorophyll oder aus Chlorophyllintrimethylester mit Ätzkali. Blaugrünes oder dunkelblaues, nicht hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Holzgeist, nicht in Äthylalkohol. In Wasser leicht löslich mit Chlorophyllfarbe, aber ohne Fluorescenz. Gibt beim Ansäuern ätherlösliches Chlorophyllin.

Phäophytin.[5])

Mol-Gewicht ca. 887.

Zusammensetzung: 74,7—75,6% C, 8,3—8,5% H, 6,1—6,7% N, 9,5—10,5% O.

Formel ungefähr $C_{55}H_{74}O_6N_4 = [C_{31}H_{31}N_4](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_{20}H_{39})$.

Definition:[6]) Phäophytin ist eine Tricarbonsäure, in der ein Carboxyl mit Methylalkohol, ein zweites mit Phytol esterifiziert ist. Es ist nach Willstätter das Chlorophyllderivat, welches durch Abspaltung von Magnesium bei der vorsichtigen Behandlung mit Säure erhalten wird. Die Präparate von Phäophytin werden definiert: 1. durch die Bezeichnung des zur Darstellung verwendeten Pflanzenmaterials, 2. durch die Beschreibung der Extraktionsmethode und 3. durch die Methode der Behandlung mit Säure. Die Phäophytinpräparate aus verschiedenen Pflanzen zeigen nämlich Unterschiede, die namentlich durch Fraktionieren der mit methylalkoholischem Kali gebildeten Spaltungsprodukte (Phytochlorine und Phytorhodine) bestimmt werden. Phäophytin aus den meisten Pflanzen gibt ein Gemisch von Phytochlorin e mit Phytorhodin g, hingegen liefert das viel verwendete Phäophytin aus Brennesseln fast gar kein Rhodin, sondern ein Gemisch von Phytochlorin e mit viel schwächer basischen Phytochlorinen. — Da das Chlorophyllmolekül leicht veränderliche Gruppen enthält, steht das

[1]) R. Willstätter u. H. Stoll, unveröffentlichte Untersuchung.
[2]) R. Willstätter u. M. Benz, Annalen d. Chemie **358**, 267 [1907].
[3]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 58 [1909].
[4]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 51, 56 [1909].
[5]) R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 205 [1907].
[6]) Phäophytin wurde nachträglich von Marchlewski Phyllogen genannt (L. Hildt, L. Marchlewski u. J. Robel, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1908**, 269).

Phäophytin nur dann dem Chlorophyll noch möglichst nahe, wenn die Extraktion vorsichtig getrockneten Materials in der Kälte vorgenommen wird. Die in der Siedehitze mit 82proz. Alkohol gewonnenen Extrakte nach E. Schunck u. L. Marchlewski sowie die nach Hoppe-Seyler für die Darstellung des Chlorophyllans in der Hitze gewonnenen Extrakte aus Gras liefern nicht das Phäophytin von Willstätter[1]. Endlich wird das Phäophytin von Säure modifiziert; die durch energische Einwirkung von starker Säure gewonnenen Chlorophyllderivate von E. Schunck und L. Marchlewski sind daher von Phäophytin erheblich verschieden. — Phäophytin wird vollkommen rein, nämlich frei von farblosen Begleitern und von den gelben Pigmenten erhalten; es läßt sich indessen nicht behaupten, daß Phäophytin ein vollkommen einheitliches Chlorophyllderivat sei. Nach M. Tswett[2] soll Phäophytin (aus Lamium oder Urtica mit langsamer Extraktion dargestellt) aus 2 optisch verschiedenen Komponenten bestehen, die dem α- und β-Chlorophyll entsprechen.

Darstellung:[3] Das Pulver getrockneter Blätter wird in der Kälte mit 96 proz. Sprit ausgezogen und der Extrakt wird mit einer frisch bereiteten Lösung von Oxalsäure in Alkohol versetzt. Das Phäophytin fällt zusammen mit oxalsauren Salzen aus und wird durch Fällen mit Alkohol aus Chloroform oder durch Umscheiden aus Alkohol gereinigt.

Quantitative Bestimmung: Entweder colorimetrisch ähnlich wie bei Chlorophyll oder durch Ermittlung des Absorptionskoeffizienten mittels des Spektrophotometers von Martens und Grünbaum nach L. Marchlewski[4].

Physikalische und chemische Eigenschaften:[5] Wachsartige Substanz von blauschwarzer Farbe, zumeist nicht deutlich krystallisiert, sondern nur in wärzchenförmigen und baumähnlichen krystallinischen Gebilden auftretend. Der Schmelzpunkt ist unscharf und bei verschiedenen Darstellungen schwankend; Phäophytin aus Gras schmolz bei 133—138°, Phäophytin aus Brennesseln bei ca. 181°, bei hoher Temperatur erfolgt Zersetzung unter Bildung von Dämpfen, die nach Hämopyrrol riechen. Phäophytin ist in heißem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich, noch schwerer in Holzgeist, in Äther träge, aber beträchtlich, in Aceton leicht, in Chloroform und in Benzol sehr leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Verdünnte Lösungen sind olivfarbig, konzentriertere braun, sehr starke in der Aufsicht blauschwarz, in der Durchsicht prächtig rot. Die benzolische Lösung ist auch in Verdünnung braun. Verdünnte Lösungen zeigen schwache rote Fluorescenz. Absorptionsspektrum in Äther (Konz. 1 : 5000; Schicht 2 mm): Band I 684—650, II 619—599. III 559—556, IV 538—528, V 511—490, Endabsorption ca. 453.

Phäophytin ist indifferent, seine ätherische Lösung reagiert weder mit Alkalilauge noch mit verdünnter Säure; konzentrierte Säure wirkt zersetzend und bildet basische Verbindungen. Die Ätherlösung wird beim Schütteln mit konz. Salpetersäure blau, ohne daß die Säure sich anfärbt; beim Verdünnen mit viel Äther oder Waschen mit Wasser schlägt die Farbe wieder in Oliv um. Beim Kochen mit konz. Salpetersäure wird Phäophytin zerstört, dabei bildet sich als helle Ölschicht ein stickstoffhaltiges Phytolderivat. In Chloroform gibt Phäophytin mit Brom eine intensiv grüne Lösung.

Phäophytin verbindet sich mit Metallsalzen zu sehr intensiv gefärbten und beständigen komplexen Körpern; z. B. gibt Phäophytin in Eisessig mit Zinkacetat[6] eine prächtig blaugrüne (Unterschied von Phylloxanthin), in der Durchsicht rote, stark fluorescierende Lösung, mit Kupferacetat eine intensiv grüne, nicht fluorescierende, gegen Säure beständige Lösung, mit Ferrisalz grünstichig blaue, sehr schwach fluorescierende Lösungen.

Abbau: Durch Digerieren mit methylalkoholischem Kali wird Phäophytin verseift; es liefert ca. 33% Phytol und ein Gemisch von stickstoffhaltigen Spaltungsprodukten zugleich basischen und sauren Charakters: Phytochlorine und Phytorhodine. Beim Erhitzen von Phäophytin mit methylalkoholischem Kali auf 150° entsteht Phylloporphyrin[7].

[1] Marchlewski macht die unrichtige Angabe, Phäophytin sei identisch mit Chlorophyllan und mit Produkten, die bei der Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf in der Hitze dargestellte Blätterextrakte von E. Schunck erhalten worden seien.

[2] M. Tswett, Biochem. Zeitschr. **10**, 404 [1908].

[3] R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 205 [1907].

[4] L. Marchlewski, Biochem. Zeitschr. **24**, 319 [1910].

[5] R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 220 [1907].

[6] R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 224 [1907]. — H. Malarski u. L. Marchlewski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1909**, 557.

[7] R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 98 [1909].

Phäophorbin.[1])

Mol.-Gewicht ca. 627.

Zusammensetzung: α) 70,3% C, 6,2% H, 9,0% N, 14,5% O; β) 71,1% C, 6,5% H, 9,1% N, 13,3% O.

Wahrscheinliche Formel von Phäophorbin α) $C_{37}H_{39}O_{5\frac{1}{2}}N_4 = [C_{31}H_{31}N_4](CO_2H)(CO_2CH_3)(CO_2C_2H_5) - \frac{1}{2}H_2O$.

Definition: Phäophorbin ist das durch Austritt des Magnesiums gebildete Derivat des krystallisierten Chlorophylls. Es enthält daher zum Unterschied von Phäophytin eine Äthylgruppe an Stelle des Phytolrestes, es ist also der Methyläthylester einer Tricarbonsäure. Das Rohprodukt von Phäophorbin besteht aus zwei Komponenten (α und β).

Darstellung: Aus dem krystallisierten Chlorophyll beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Oxalsäure; α- und β-Phäophorbin werden auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äther getrennt. α scheidet sich zuerst ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Phäophorbin α krystallisiert aus Chloroform auf Zusatz von Alkohol oder Äther in stark metallglänzenden rhombenförmigen Blättchen, die in der Durchsicht braune Farbe zeigen; β bildet lange, dünne Prismen, die in der Aufsicht rötlichgrau, in der Durchsicht hellbraun erscheinen. Schmelzp. ca. 215°. Die Krystalle lassen sich zum Unterschied von Phäophytin pulverisieren. Die Farbe in Chloroform, Benzol oder Eisessig ist bei α rötlicholiv, von β olivgrün. α-Phäophorbin ist in kaltem Alkohol äußerst schwer löslich, ein wenig mehr in siedendem, auch in Äther sehr schwer löslich, in Benzol recht leicht, in Aceton leicht, Eisessig ziemlich leicht, Chloroform sehr leicht, Petroläther äußerst schwer löslich. β-Phäophorbin unterscheidet sich charakteristisch dadurch, daß es in Äther schon kalt ziemlich leicht, beim Erwärmen noch leichter löslich ist.

Phäophorbin zeigt weder basische noch saure Eigenschaften; erst 17 proz. Salzsäure wird von der Substanz blaugrün angefärbt, konz. Salzsäure löst Phäophorbin vollkommen. Beim Versetzen mit konz. Salpetersäure wird die ätherische Lösung von Phäophorbin blau, beim Verdünnen mit Äther oder Versetzen mit Wasser bekommt die Lösung wieder Olivfarbe. Konz. Salpetersäure löst mit rotbrauner Farbe, die beim Kochen in Hellgelb übergeht; dabei scheidet sich zum Unterschied von Phäophytin kein Öl ab.

Phäophorbin bildet sehr beständige und schön krystallisierte komplexe Metallverbindungen; z. B. mit Zinkacetat in Eisessig entsteht eine blaugrüne, stark rot fluorescierende Lösung, die beim Kochen oder auf Zusatz von Salzsäure blau wird. Kupferacetat gibt eine nicht fluorescierende, tief grüne Lösung, die von Salzsäure nicht verändert wird.

Phäophorbin liefert beim Digerieren mit methylalkoholischem Kali Phytochlorin e und Phytorhodin g. Bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entsteht Methyläthylmaleinimid.

Chlorophyllan.[2])

Zusammensetzung: 73,3% C, 9,7% H, 5,7% N, 1,38% P, 0,34% Mg, 9,5% O.

Definition: Chlorophyllan ist ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls, das wahrscheinlich unter Mitwirkung der Pflanzensäuren entstanden ist. Es steht dem Phäophytin nahe, ohne mit ihm identisch zu sein. Im Gegensatz zum Phäophytin ist es, wie der hohe Gehalt an Phosphor und der Gehalt an Magnesium zeigt, eine stark verunreinigte Substanz. Die Unterschiede von Phäophytin sind zum Teil zurückzuführen auf die Unreinheit des Chlorophyllans, andernteils auf Veränderungen, welche Chlorophyll bei der Extraktion in der Hitze und bei der langsamen Zersetzung erfährt (Willstätter).

Darstellung:[3]) Frisches Gras wird zur Beseitigung von Wachs mit Äther dreimal 24 Stunden digeriert, dann mit Alkohol gekocht, 24 Stunden stehen gelassen und abermals erhitzt. Die abfiltrierte Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann wiederholt aus Äther und Alkohol umgeschieden.

[1]) R. Willstätter u. M. Benz, Annalen d. Chemie **358**, 283 [1907]. — R. Willstätter u. M. Utzinger, unveröffentlichte Untersuchung.

[2]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 339 [1879]; **4**, 193 [1880]; **5**, 75 [1881]. — A. Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin 1884. — Identisch mit dem Chlorophyllan von Hoppe-Seyler ist das Chlorophyllpräparat von A. Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **89**, 861 [1879].

[3]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 339 [1879].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sichelförmig gebogene, spitzwinklige Täfelchen von wachsartiger Konsistenz, im durchfallenden Licht braun. Die Lösungen sind olivgrün und fluorescieren wie Pflanzenextrakt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther (die Löslichkeit in diesem ist ein wesentlicher Unterschied von Phäophytin).

Beim Erhitzen mit Ätzkali bis 260 oder 290° entsteht die sog. Dichromatinsäure Hoppe-Seylers, welche als identisch mit dem Phylloporphyrin der neueren Literatur gilt.

Phytol.[1]

Mol.-Gewicht 296,3.
Zusammensetzung: 80,97% C, 13,42% H, 5,61% O.

$C_{20}H_{40}O$, ungesättigter, aliphatischer, primärer Alkohol.

Vorkommen:[2] Phytol ist ein Bestandteil des Chlorophylls und macht ca. 30% desselben aus. Es wurde aus dem Chlorophyll von 200 Pflanzen der verschiedenen Klassen isoliert[3]).

Darstellung: Verseifung des Phäophytins mit methylalkoholischer Kalilauge, Reinigung durch Destillation unter sehr niedrigem Druck.

Bestimmung:[4] Durch Wägung (Phytolzahl).

Physikalische und chemische Eigenschaften: $Siedep._{10} = 202—203°$. $Siedep._{0,03—0,04} = 145°$, $d_0 = 0,864$, $d_{20} = 0,852 \cdot [\alpha]_{20}^{D} = +0,79°$; destilliertes Phytol ist inaktiv. Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung (155°) : 35—36%. Grenze der Esterbildung (98°) 65,6%. Farbloses, ziemlich dickes Öl, mischbar mit allen organischen Lösungsmitteln. — Autoxydierbar. Addiert Ozon sowie 2 Atome Brom. Gibt mit Digitonin ein krystallisierendes Additionsprodukt[5]).

Derivate:[6] **Phytolnatrium** $C_{20}H_{39}ONa$. Löslich in Äther.

Phenylurethan $C_{27}H_{45}O_2N = C_{20}H_{39}O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$. Aus Phytol mit Phenylcyanat. Prismen vom Schmelzp. 25,8—28,8°, in kaltem Holzgeist ziemlich schwer löslich.

Naphthylurethan $C_{31}H_{47}O_2N = C_{20}H_{39}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Aus Phytol mit Naphthylcyanat. Aus Methylalkohol Nadeln vom Schmelzp. 23,5—29,5°, sehr leicht löslich in den üblichen Solvenzien.

Phytolphthalestersäure[7] $C_{28}H_{44}O_4 = C_{20}H_{39}O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Entsteht beim Erwärmen von Phytol mit Phthalsäureanhydrid in Benzol. Sirup. — **Silbersalz** $C_{28}H_{43}O_4Ag$, flache Prismen vom Schmelzp. 119°, leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol, beträchtlich in Ligroin.

Dihydrophytol (Phytanol)[8] $C_{20}H_{42}O$. Aus Phytol durch elektrolytische Reduktion oder besser durch Einwirkung von Wasserstoff und Platin. $Siedep._{9,5} = 201,5—202°$. $d_0 = 0,849$.

Phyten[9] $C_{20}H_{40}$. Gebildet durch Behandeln von Phytol mit Eisessig-Jodwasserstoff und dann mit Zinkstaub. $Siedep._{0,05} = 106,5—108°$. $Siedep._{7,5} = 167—168°$. $d_0 = 0,817$. In Äthyl-, Methylalkohol und Eisessig schwer löslich. Addiert 2 Atome Brom.

Phytan[10] $C_{20}H_{42}$. Aus Phyten mit Wasserstoff und Platin, tritt auch als Nebenprodukt bei der Bildung von Dihydrophytol auf. $Siedep._{9,5} = 169,5$. $d_0 = 0,803$.

[1] R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 205, 244 [1907].
[2] R. Willstätter, F. Hocheder u. E. Hug, Annalen d. Chemie **371**, 1 [1909].
[3] Unveröffentlichte Untersuchung von R. Willstätter u. A. Oppé.
[4] R. Willstätter in Abderhaldens Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden **2**, 705.
[5] Briefliche Mitteilung des Herrn Prof. Dr. A. Windaus.
[6] R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 251 [1907].
[7] Unveröffentlichte Beobachtung von R. Willstätter u. E. W. Mayer.
[8] R. Willstätter u. E. W. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1479 [1908].
[9] R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 255 [1907].
[10] R. Willstätter u. E. W. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1477 [1908].

Phylloxanthin.[1])

Zusammensetzung: Mol-Gewicht und Zusammensetzung unbekannt; als vielleicht isomer[2]) mit Phyllocyanin angesehen. Die Asche enthält in allen Fällen mehr oder weniger Eisenoxyd[2]).

Definition: Die im Phylloxanthin enthaltene Chlorophyllsubstanz ist durch die zu energische Behandlung mit Säure zu höher molekularen, sehr wenig basischen Produkten kondensiert. (Willstätter.)

Darstellung: Gras wird mit siedendem Alkohol extrahiert, und in die Lösung wird Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die entstehende Fällung löst man in Äther, extrahiert Phyllocyanin mit starker Salzsäure und dunstet die ätherische Mutterlauge ein. Das hinterbleibende Phylloxanthin wird durch Fällen mit Alkohol aus Chloroform, durch Umscheiden aus Eisessig und aus Äther reiner, aber nicht frei von Fett erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrün, ohne Anzeichen von krystallinischer Struktur, dem Phyllocyanin äußerst ähnlich. Es beginnt gegen 160° sich zu zersetzen und ist bei 180° völlig zersetzt. Die Lösungen sind gelbbraun, weniger grün, mehr braun als Phyllocyanin; die ätherische Lösung ist braun mit einem Stich ins Rote. Verdünnte Lösungen fluorescieren rotstichig. Das Spektrum[3]) zeigt nur 4 sehr gut begrenzte Bänder: I 685—640, II 614—590, III 569—553, IV 542—513.

In kochendem Alkohol leicht löslich, noch leichter in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, besonders in Chloroform. Nicht leicht löslich in wässerigen Alkalien, aber leicht in alkoholischem Alkali. Wenn die ätherische Lösung mit konz. Salzsäure geschüttelt wird, bleibt diese farblos.

Es bildet mit Kupfer-, Eisen- und Silberacetat Verbindungen, ähnlich denen von Phyllocyanin, gibt aber keine Verbindung mit Zinkacetat (charakteristischer Unterschied[4]) von Phyllocyanin und auch von Phäophytin).

Phylloxanthin wird wahrscheinlich durch konz. Salzsäure in Phyllocyanin[5]) verwandelt. Mit alkoholischem Kali gibt es in der Hitze ein dem Phyllotaonin ähnliches Produkt (s. Phylloxanthrubin). Bei 190° wird es von alkoholischem Kali in Phylloporphyrin verwandelt[6]).

Phyllocyanin[7]) (Phyllocyaninsäure).[8])

Zusammensetzung[9]): 69,8—69,9% C, 6,5—6,9% H, 7,4—7,7% N, 15,5—16,3% O.

Definition: Phyllocyanin ist als ein Gemisch von Zersetzungsprodukten des Chlorophylls anzusehen, die bei der durchgreifenden Behandlung mit der starken Säure gebildet werden (Willstätter).

Bildung: Aus Chlorophyll bei der Einwirkung von konz. Salzsäure. Aus Phylloxanthin beim Behandeln in ätherischer Lösung mit konz. Salzsäure.

Darstellung: Nach E. Schunck und L. Marchlewski[7]) wird in der Hitze gewonnener alkoholischer Extrakt von Gras und anderen Blättern mit einem Strom von Chlorwasserstoffgas behandelt[10]). Die entstehende Fällung wird in Äther gelöst und mit konz. Salzsäure aus-

[1]) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **50**, 306 [1891]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 334 [1894].

[2]) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **50**, 307, 308 [1891].

[3]) E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **284**, 103 [1894]. — C. A. Schunck, Proc. Roy. Soc. **63**, 394 [1898].

[4]) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **50**, 310 [1891]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 335 [1894]; s. dagegen L. Hildt, L. Marchlewski u. J. Robel, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1908**, 295.

[5]) E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **284**, 104 [1894].

[6]) E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **284**, 95 [1894].

[7]) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **39**, 348 [1885]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 331 [1894].

[8]) A. Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin 1884; Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 76 [1896].

[9]) Nach A. Tschirch, l. c. — Von E. Schunck u. L. Marchlewski, die sich sehr viel mit dem Phyllocyanin beschäftigt haben, ist keine Analyse des Phyllocyanins veröffentlicht worden.

[10]) Nach wiederholten Angaben wird der bei ein- bis zweitägigem Stehen des Blätterextraktes gebildete Niederschlag beseitigt und das Filtrat für die Darstellung von Phyllocyanin und Phylloxanthin verwendet (E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **39**, 348 [1885]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 331 [1894]; **284**, 84 [1894]). An anderen Stellen wird angegeben, daß nicht das Filtrat, sondern der Niederschlag auf die Chlorophyllderivate zu verarbeiten sei (E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **44**, 449 [1888]; **50**, 313 [1891]).

geschüttelt; diese nimmt Phyllocyanin auf und läßt Phylloxanthin in der Mutterlauge zurück. — Nach Tschirch wird ein eingedampfter Rohextrakt von Gras in konz. Salzsäure gelöst, filtriert und in das 30fache an Wasser eingegossen. Dann wird die Fällung mit konz. Salzsäure aufgenommen und abermals ausgefällt. — Phyllocyanin wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Reinheitsprobe: beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure muß eine klare Lösung entstehen (daher enthält Phyllocyanin kein Phäophytin).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelblaue Masse, Kryställchen, unter dem Mikroskop länglich rhomboidale oder unregelmäßige sechsseitige Blättchen. Sehr dünne Krystalle sind olivfarbig. Zersetzungspunkt zwischen 160—180°. In Äther und in Eisessig dunkelgrün oder olivgrün, die Lösung fluoresciert, aber schwächer als Chlorophyll. Das Absorptionsspektrum[1]) in Äther zeigt 5 Bänder vor der F-Linie: I 695—642, II 620—600, III 572—559, IV 542—525, V 515—487.

Phyllocyanin ist in Wasser unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, leichter in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und besonders in Chloroform, fast unlöslich in siedendem Petroläther. Phyllocyanin ist eine schwache Base und zugleich eine Säure. Nach Schunck wird es der ätherischen Lösung durch konz. Salzsäure entzogen, nach Marchlewski[2]) durch 15proz. Salzsäure. In Ammoniak ist es äußerst schwer löslich, durch sehr verdünnte Alkalien wird es gelöst, und zwar unter Veränderung.

Phyllocyanin gibt mit Metallen (Kupfer, Zink, Eisen, Mangan) und Säuren (Essigsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Milchsäure, Citronensäure, Phosphorsäure u. a.) sogenannte Doppelverbindungen, die sehr beständig sind. Sie sind grün. Von Schwefelwasserstoff werden sie nicht zersetzt, von Alkalien unverändert gelöst.

Umwandlungen: Phyllocyanin liefert bei der Einwirkung von Säure wahrscheinlich, mit Alkalien sicher Phyllotaonin. Beim Eindampfen mit alkoholischem Kali bildet es Phyllorubin. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 190° liefert es Phylloporphyrin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und bei der Reduktion des Kupferacetatdoppelsalzes mit Jodwasserstoff-Eisessig und Jodphosphonium liefert es Hämopyrrol[3]).

Derivate: Phyllocyaninkupferacetat.[4]) 60,52% C, 5,32% H, 4,74% N, 9,09% Cu, 20,33% O. Formel $C_{68}H_{71}O_{17}N_5Cu_2$. Länglich zugespitzte, purpurglänzende, indigoähnliche Blättchen, tiefblaugrün löslich in Eisessig.

Phylloxanthrubin.[5])

Zusammensetzung unbekannt.

Darstellung: Kochen von Phylloxanthin mit alkoholischer Kalilauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrüne, spröde Masse; bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung derbe Säulen[6]). Die ätherische Lösung ist braun mit rotem Stich. Spektroskopisch dem Phylloxanthin äußerst ähnlich. Absorptionsspektrum in Äther: Band I 664—642, II 605—589, III 570—550, IV 533—507.

Indifferente Substanz, schwach basisch, besitzt keine sauren Eigenschaften.

Phyllorubin.[7])

Zusammensetzung unbekannt.

Definition: Phyllorubin wird als Zwischenstufe der Umwandlung von Phylloxanthin in Phylloporphyrin betrachtet.

Darstellung: Eindampfen von Phyllocyanin mit alkoholischer Kalilauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In ätherischer Lösung braunrot, in Salzsäure grün. Das Spektrum besteht aus 5 Bändern.

---

[1]) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **42**, 188 [1886]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1349 [1896]. — C. A. Schunck, Proc. Roy. Soc. **63**, 394 [1898].

[2]) Die Chemie der Chlorophylle. Braunschweig 1909. S. 79.

[3]) M. Nencki u. L. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1687 [1901].

[4]) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **39**, 359 [1885]; **55**, 351 [1894]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 332 [1894]. — A. Tschirch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 76 [1896].

[5]) T. Koźniewski u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **355**, 216 [1907].

[6]) L. Marchlewski, Die Chemie der Chlorophylle. Braunschweig 1909. S. 78.

[7]) L. Marchlewski, Journ. f. prakt. Chemie [2] **61**, 289 [1900].

Phyllotaonin.[1])

Mol.-Gewicht[2]) 641—699.
Zusammensetzung[3]): 68,51% C, 6,08% H, 12,85% N, 12,56% O.

$C_{40}H_{39}O_6N_6$. (Die Zahl der H-Atome ist theoretisch unmöglich).

Bildung: Phyllotaonin entsteht aus Alkachlorophyll mit Salzsäure und aus Phyllocyanin durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren.

Darstellung:[4]) Gras wird 2 Stunden mit alkoholischem Natron gekocht, dann leitet man Chlorwasserstoffgas in die Lösung ein. Der gebildete Ester wird durch Fällen mit Alkohol aus Chloroform und Umkrystallisieren aus einem Gemisch beider Solvenzien gereinigt und mit alkoholischem Kali verseift. Phyllotaonin wird durch Krystallisation aus Äther gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schuppenförmige Krystalle, monoklin hemiedrisch. Im reflektierten Licht stahlblau, im durchfallenden undurchsichtig. Schmelzp. 184° unter teilweiser Zersetzung. Die Lösungen stimmen in Farbe und Spektrum mit Phyllocyanin überein, aber im Gegensatz zu diesem ändern sie sich durch die geringste Spur Säure. Die Eisessiglösung ist schön violett, die salzsaure Lösung prachtvoll blaugrün. Absorptionsspektrum[5]): Band I 719—642, II 615—605, III 548—537, IV 532—524, V 510—481.

Phyllotaonin ist leicht löslich in kochendem Alkohol und Äther, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform und Anilin, unlöslich in Ligroin. Es gibt ein in Nadeln krystallisierendes Kaliumsalz und ein ähnliches Kupferacetatdoppelsalz wie Phyllocyanin, blaugrüne Nadeln, auch Doppelsalze mit Eisen und Silber. Phyllotaonin gibt mit alkoholischem Kali im Rohr bei 190° Phylloporphyrin.

Derivate: Methylphyllotaonin (als Methyläther des Phyllotaonins betrachtet). 68,82% C, 6,00% H, 11,92% N. $C_{41}H_{41}O_6N_6 = C_{40}H_{38}N_6O_5(OCH_3)$. Glänzende purpurfarbige Nadeln. Schmelzp. unscharf 210°. In siedendem Alkohol und Äther wenig löslich, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Chloroform. Verdünnte Lösungen sind nelkenfarbig, rötlichgrau oder schmutzig-purpurfarbig.

Äthylphyllotaonin (als Äthyläther betrachtet). 69,22% C, 6,04% H, 11,40% N, $C_{42}H_{43}O_6N_6 = C_{40}H_{38}N_6O_5(OC_2H_5)$. Stahlblaue metallglänzende Nadeln. Erweicht bei 205°, besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt. Sehr dünne Krystalle sind olivfarbig, verdünnte Lösungen sind schmutzig braunpurpurfarbig. Löslich wie die Methylverbindung, sehr leicht in Chloroform.

Acetylphyllotaonin 67,95% C, 6,17% H, $C_{42}H_{41}O_7N_6 = C_{40}H_{38}N_6O_5(OCOCH_3)$. Beim Auflösen von Phyllotaonin in siedendem Eisessig gebildet. Fächerförmig gruppierte purpurfarbige Nadeln.

Phylline, Carbonsäuren mit magnesiumhaltigem Komplex.

Glaukophyllin.[6])

Mol.-Gewicht 574,63.
Zusammensetzung: 69% C, 6% H, 10% N, 4¼% Mg.

$$C_{33}N_{34}O_4N_4Mg = \left[Mg \begin{matrix} N \\ N \\ N \\ N \end{matrix} \right\} C_{31}H_{32} \Bigg] \cdot (COOH)_2; \quad \text{isomer mit Rhodophyllin.}$$

Darstellung: Beim Erhitzen von Chlorophyllinsalzen mit methylalkoholischem Kali im Autoklaven auf 140°.

---

1) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **44**, 448 [1888]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 336 [1894].
2) E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **288**, 209 [1895].
3) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **55**, 351 [1894]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 336 [1894].
4) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **44**, 448 [1888]. — E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 336 [1894]. — T. Koźniewski u. L. Marchlewski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1908**, 249.
5) T. Koźniewski u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **355**, 223 [1907].
6) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 61 [1909].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Prismen mit 1 Mol. Krystalläther, in der Aufsicht blau, in der Durchsicht grün, in Lösungen blau mit roter Fluorescenz; beim Umkrystallisieren wird die Farbe mehr rotstichig. Absorptionsspektrum des frisch isolierten Glaukophyllins in Äther: Band I bei λ = 662,5—622,5, II 613—582, III 567—536, IV 521—516, Endabsorption von 437 an. — Es schmilzt nicht. — Das aus Rohlösungen auskrystallisierte Präparat ist in Aceton leicht, in Alkohol und Äther beträchtlich löslich, in letzterem viel leichter als Rhodophyllin, in Wasser, Chloroform und Benzol unlöslich, das umkrystallisierte Glaukophyllin auch in abs. Äther. Es besitzt ziemlich stark saure Eigenschaften; aus Äther wird es von 0,01% Natronlauge quantitativ aufgenommen, aber nicht von 0,001% Lauge. Basischer Charakter fehlt dem Glaukophyllin; Säuren zersetzen es unter Austritt von Magnesium und Bildung von Glaukoporphyrin. Bei höherem Erhitzen mit methylalkoholischem Kali liefert es Rhodophyllin.

Derivate: Glaukophyllinkalium $C_{33}H_{32}O_4N_4MgK_2$. Mattviolette Prismen, unlöslich in absolutem, löslich in wasserhaltigem Alkohol.

Rhodophyllin.[1])

Mol.-Gewicht 574,63.
Zusammensetzung: 69% C, 6% H, 10% N, 4¹/₄% Mg.

$$C_{33}H_{34}O_4N_4Mg = \left[Mg \begin{matrix} N \\ N \\ N \\ N \end{matrix} \right\} C_{31}H_{32} \Big] \cdot (COOH)_2; \quad \text{isomer mit Glaukophyllin.}$$

Darstellung: Durch Erhitzen von Chlorophyll oder von Chlorophyllinsalzen mit konz. methylalkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 190—200°, auch auf gleiche Weise aus Glaukophyllin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es krystallisiert mit 1 Mol. Äther in Prismen und trapez- oder rhombenförmigen, oft spindelähnlich ausgebildeten Blättchen. Farbe in der Aufsicht stahlblau bis rötlichblau, in der Durchsicht je nach der Dicke hellgrün, olivgrün, rötlichbraun, rubinrot. Die Lösungen sind kirschsaftähnlich, blaustichig rot und zeigen intensive blutrote Fluorescenz. Absorptionsspektrum (0,1 g in 5 l Alkohol, 100 mm-Schicht): Band I bei λ = 610—581, II 568—532, III 520—512, Endabsorption von 438 an. — Kein Schmelzpunkt, beginnt über 300° zu sintern.

Leicht löslich in abs. Alkohol (1 g heiß in 250 ccm) und Aceton, ziemlich schwer in Holzgeist, noch schwerer in Äther (1 g in 1¹/₂ l feuchten Äthers) und Essigester, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff. In Pyridin unter Salzbildung spielend löslich. Wird von sehr verdünnten Alkalien, auch von 0,5% Dinatriumphosphat aus Äther extrahiert. Säuren eliminieren das Magnesium aus Rhodophyllin und liefern Rhodoporphyrin, charakteristisch ist diese Spaltung mit Eisessig. Bei höherem Erhitzen mit Alkalien liefert Rhodophyllin unter Verlust eines Carboxyls Pyrrophyllin. Oxydation mit Bleisuperoxyd gibt Hämatinsäure und Methyläthylmaleinimid.

Derivate: Rhodophyllinkalium[2]) $C_{33}H_{32}O_4N_4MgK_2$. Blaue Prismen und Nädelchen, unlöslich in Alkohol.

Rhodophyllinmagnesium $C_{33}H_{32}O_4N_4Mg_2$. Mattrot, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Rhodophyllindimethylester.[3])

$C_{35}H_{38}O_4N_4Mg$.

Bildung: Behandeln von trocknem Rhodophyllinkalium mit Methylsulfat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende violette Prismen, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem, ziemlich schwer in Äther. Sintert bei 310°.

---

1) R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, Annalen d. Chemie **358**, 220 [1907]. — R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **371**, 69 [1909].
2) R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, Annalen d. Chemie **358**, 239 [1907].
3) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 71 [1909].

Pyrrophyllin.[1])

Mol.-Gewicht 530,63.
Zusammensetzung: 72% C, $6^1/_2$% H, $10^1/_2$% N, $4^1/_2$% Mg.

$$C_{32}H_{34}O_2N_4Mg = \left[Mg \begin{matrix} N \\ N \\ N \\ N \end{matrix} \right\} C_{31}H_{33} \Bigg] \cdot COOH; \quad \text{isomer mit Phyllophyllin.}$$

Darstellung: Durch Erhitzen von Chlorophyllinsalzen, besser von Rhodophyllin mit konz. methylalkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 225—230°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Stark glänzende, rotviolette, in der Durchsicht rubinrote Prismen beim Umkrystallisieren aus Äther, ein Molekül Äther enthaltend. Die Farbe des Pulvers ist bräunlichrot bis ziegelrot, die der Lösungen blaustichig rot. Sie werden beim Umkrystallisieren weniger blausichtig, zugleich nimmt die Löslichkeit in Äther ab. Absorptionsspektrum der frisch isolierten, nicht umkrystallisierten Substanz (0,1 g in 5 l Äther, 100 mm-Schicht): Band I bei λ = 624—613, II 587—571,5, III 561—526,5, IV 509—498, Endabsorption von 425 an. — Kein Schmelzpunkt.

Leicht löslich in Alkohol, warmem Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, als Rohprodukt sehr leicht, umkrystallisiert sehr schwer in Äther; unlöslich in Ligroin.

Schwache einbasische Carbonsäure ohne basische Eigenschaften; sie geht aus Äther in 0,1% Natronlauge, aber nicht in 0,01% Lauge und nicht in 0,1% Ammoniak. Die ätherische Lösung gibt mit 2n-Natron- und Kalilauge ätherlösliche Salze, das Ammonsalz ist in Äther unlöslich. Mineralsäuren und Eisessig entziehen dem Pyrrophyllin das Magnesium und bilden Pyrroporphyrin.

Derivate:[2]) **Pyrrophyllinkalium** $C_{32}H_{33}O_2N_4MgK$. Dunkelrote Prismen, nicht unlöslich in Alkohol, leicht löslich in wasserhaltigem.

Pyrrophyllincalcium $(C_{32}H_{33}O_2N_4Mg)_2Ca$. Hellrote Nädelchen, viel schwerer in Äther und leichter in Alkohol löslich als Phyllophyllincalcium.

Phyllophyllin.[3])

Nur in Form der Derivate analysiert, isomer mit Pyrrophyllin.

$$C_{32}H_{34}O_2N_4Mg = \left[Mg \begin{matrix} N \\ N \\ N \\ N \end{matrix} \right\} C_{31}H_{33} \Bigg] \cdot COOH.$$

Darstellung: Neben Rhodophyllin beim Erhitzen von Chlorophyll und Chlorophyllinsalzen mit starkem methylalkoholischen Kali auf 200°. Trennung von den zweibasischen Phyllinen mittels seiner ätherlöslichen Salze.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Physikalisch und chemisch dem Pyrrophyllin sehr ähnlich, aber weniger beständig; die freie Säure zersetzt sich leicht unter Abspaltung von Magnesium. Die Lösungen sind blaustichig rot und fluorescieren rot. Absorptionsspektrum (0,1 g in 5 l Äther, 100 mm-Schicht): Band I weiter nach Rot gerückt als bei Pyrrophyllin, nämlich bei λ = 596—591,5, II 586—572, III 563—529, IV 514—506.

Die ätherische Lösung reagiert nicht mit $^1/_{10}$ n-Ammoniak und mit 0,01% Natronlauge; 2n-Natronlauge und -Ammoniak liefern ätherlösliche Salze; die Löslichkeit des Ammonsalzes in Äther unterscheidet vom Pyrrophyllin. Säuren bewirken die Umwandlung in Phylloporphyrin.

Derivate: Phyllophyllinkalium $C_{32}H_{33}O_2N_4MgKH_2O$. Violette Prismen, löslich in Äther, beträchtlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

Phyllophyllincäsium $C_{32}H_{33}O_2N_4MgCs$. Krystallisiert aus Äther in glänzenden blauvioletten Säulen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

Phyllophyllinmagnesium $(C_{32}H_{33}O_2N_4Mg)_2Mg$. Aus Pyridin-Alkohol flimmernde Prismen, leicht löslich in feuchtem Äther, unlöslich in Alkohol und Chloroform.

Phyllophyllincalcium $(C_{32}H_{33}O_2N_4Mg)_2Ca$. Hellrote Nadeln. Zeigt eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse; am leichtesten in Chloroform löslich.

---

[1]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 72 [1909].
[2]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 79 [1909].
[3]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 80 [1909].

Porphyrine, Carbonsäuren, die durch Abspaltung des Magnesiums aus den Phyllinen entstehen.

Glaukoporphyrin. [1])

Mol.-Gewicht 552,33.

Zusammensetzung: 71,7% C, 6,6% H, 10,2% N.

$C_{33}H_{36}O_4N_4 = [C_{31}H_{34}N_4](COOH)_2$; isomer mit Rhodoporphyrin.

Darstellung: Durch Einwirkung von Säuren auf Glaukophyllin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotviolette Nadeln, umkrystallisiert durch Eintropfen der Pyridinlösung in heißen Eisessig. Die Lösungen sind mehr blaustichig rot als bei Rhodoporphyrin. Zersetzung von 270—295°.

Das krystallisierte Porphyrin ist unlöslich in Äther, Chloroform, kaltem Alkohol, etwas löslich in heißem Eisessig. Ätherische Lösung wird auf dem Weg über ein Salz gewonnen. Daraus wird das Porphyrin von $3^1/_2$% Salzsäure reichlich aufgenommen, auch von sehr verdünnten Alkalien. Das Chlorhydrat ist in Salzsäure leicht löslich (Unterschied von Rhodoporphyrin). Bildet eine komplexe Zinkverbindung: violette Prismen. Liefert beim Erhitzen mit Kali auf 200° Pyrroporphyrin.

Derivate: Glaukoporphyrinkalium $C_{33}H_{34}O_4N_4K_2 + 4\,H_2O$. Hellbraune Blättchen, nur in wasserhaltigem Alkohol löslich.

Rhodoporphyrin (Alloporphyrin). [2])

Mol.-Gewicht 552,33.

Zusammensetzung: 71,7% C, 6,6% H, 10,2% N.

$C_{33}H_{36}O_4N_4 = [C_{31}H_{34}N_4](COOH)_2$; isomer mit Glaukoporphyrin.

Bildung: Durch Abspaltung von Magnesia aus Rhodophyllin bei der Einwirkung von Mineralsäuren oder Eisessig.

Darstellung: [3]) Die Lösung des Rhodophyllins in warmem Pyridin wird in viel Eisessig langsam eingetragen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende rotbraune Nadeln, auch dunkelblaue rhombenförmige Blättchen, im durchfallenden Licht olivbraun. Die Farbe der Lösungen ist blaustichig rot, in Säure rotviolett. Absorptionsspektrum in Äther: Band I bei $\lambda = 639—632$, II 602—599, III 593—576, IV 576—566, V 554—528, VI 520—489.

Die krystallisierte Substanz ist unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, sehr leicht löslich in Pyridin; amorph ausgefälltes Rhodoporphyrin löst sich beträchtlich in Äther und Eisessig.

Es besitzt saure und basische Eigenschaften, wird von 3 proz. Salzsäure reichlich aufgenommen [3]), fällt aus stärkerer Salzsäure als Chlorhydrat aus. Auch in verdünnter Natronlauge löslich, beim Kochen fällt das Salz in flimmernden Kryställchen aus.

Gibt mit Metallen komplexe Verbindungen mit sauren Eigenschaften, z. B. eine in roten Nadeln krystallisierende Zinkverbindung und eine Eisenverbindung, glitzernde braune Blättchen.

Beim Erhitzen mit Alkali auf 200° liefert es Pyrroporphyrin.

Derivate: Rhodoporphyrinkalium [4]) $C_{33}H_{34}O_4N_4K_2$. Glänzende Prismen, in abs. Alkohol unlöslich, in wasserhaltigem blutrot löslich und beim Erwärmen wieder ausfallend.

Rhodoporphyrinchlorhydrat [5]) $C_{33}H_{36}O_4N_4HCl$. Nädelchen aus der Lösung in heißer konz. Salzsäure auf Zusatz von Wasser.

Rhodoporphyrinanhydrid. [6])

$C_{33}H_{34}O_3N_4$.

Bildung: Beim Erhitzen des Rhodoporphyrins mit Essigsäureanhydrid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es krystallisiert in 2 Formen, in dünnen Nadeln und rhombischen Blättchen, zersetzt sich über 300°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, beträchtlich in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Alkohol.

---

[1]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 87 [1909].
[2]) R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, Annalen d. Chemie **358**, 242 [1907].
[3]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 91 [1909].
[4]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 92 [1909].
[5]) R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, Annalen d. Chemie **358**, 247 [1907].
[6]) R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, Annalen d. Chemie **358**, 248 [1907].

Rhodoporphyrindimethylester[1]) $C_{35}H_{40}O_4N_4 = (C_{31}H_{34}N_4)(COOCH_3)_2$. Aus Rhodophyllinester durch Einwirkung von Eisessig entstehend. Kupfrige Prismen. Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht in der Hitze in Benzol und Eisessig löslich, sehr leicht in Chloroform.

Pyrroporphyrin.[2])

Mol.-Gewicht 508,33.
Zusammensetzung: 75,6% C, 7,1% H, 11,0% N.

$$C_{32}H_{36}O_2N_4 = [C_{31}H_{35}N_4](COOH);\quad \text{isomer mit Phylloporphyrin.}$$

Darstellung: Durch Zersetzung von Pyrrophyllin mit Salzsäure oder Eisessig. — Durch Erhitzen von Glauko- und Rhodoporphyrin mit methylalkoholischem Kali auf 200°.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gerade abgeschnittene Prismen, dunkelrot mit violettem Metallglanz; Pulverfarbe bordeauxbraun. Die ätherische Lösung ist bräunlichrot, mehr braunstichig als Phylloporphyrin und fluoresciert deutlich; die Lösung in Eisessig ist rot, nur wenig blaustichig. Die Lösung in Salzsäure ist rot mit nur geringem Blaustich, mit mehr Substanz viel blauer rot und blau tingierend. Absorptionsspektrum[3]) (0,1 g in 5 l Äther, 200 mm-Schicht): Band II bei $\lambda = 628{,}5$—610, III 599—594, IV 589,5—557, V 545—517,5, VI 512—464,5. Das Porphyrin färbt Seide schön kupfrig rot.

Pyrroporphyrin ist in Äther und kaltem Alkohol sehr wenig löslich, etwas mehr in heißem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Chloroform und Aceton, sehr leicht in Pyridin, schwer in Eisessig (Unterschied von Phylloporphyrin). Das Chlorhydrat fällt aus 6 proz. Salzsäure fast vollständig aus, rascher und quantitativ aus 15—20 proz. Säure (Unterschied von Phylloporphyrin).

Pyrroporphyrin hat basische und saure Eigenschaften. Es wird aus Äther von $1^1/_2$ proz. Salzsäure reichlich, von 0,01 proz. Alkalilauge quantitativ ausgezogen. Mit Schwermetallen bildet es komplexe Säuren: die Zink- und die Kupferverbindung bilden hellrote Prismen. — Bei der Oxydation[4]) mit Chromsäure entstehen Methyläthylmaleinimid und das Imid der Hämatinsäure.

Derivate: Pyrroporphyrinkalium $C_{32}H_{35}O_2N_4K$. Rhombenförmige violettbraune Blättchen, ziemlich leicht in heißem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser.

Pyrroporphyrinmagnesium $(C_{32}H_{35}O_2N_4)_2Mg$. Krystallinisch, rot, unlöslich.

Pyrroporphyrinchlorhydrat $(C_{32}H_{36}O_2N_4 \cdot 2\,HCl$. Feine, zugespitzte, braune Prismen, leicht löslich in Alkohol. Ein anderes Chlorhydrat, $C_{32}H_{36}O_2N_4 \cdot 3\,HCl$, entsteht beim Ausschütteln der Lösung in 20 proz. Salzsäure mit Chloroform; rhombische Täfelchen.

Pyrroporphyrinmethylester $C_{33}H_{38}O_2N_4 = [C_{31}H_{35}N_4](COOCH_3)$, durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure erhalten, aus Äther in langen Prismen krystallisierend. Ziemlich leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig.

Acetylverbindung $C_{34}H_{38}O_3N_4 = [C_{31}H_{35}N_4](COOCOCH_3)$, entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Prismen und rhombenförmige Blättchen, sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol; hat keine sauren Eigenschaften.

Phylloporphyrin.

Mol.-Gewicht 508,33.
Zusammensetzung: 75,6% C, 7,1% H, 11,0% N.

$$C_{32}H_{36}O_2N_4 = [C_{31}H_{35}N_4](COOH);\quad \text{isomer mit Pyrroporphyrin.}$$

Bildung: Bei mehrstündigem Erhitzen des Phyllotaonins oder der Phyllotaoninester oder der Acetylverbindung des Phyllotaonins mit alkoholischem Kali im Rohr auf 190°, auch bei gleicher Behandlung aus Phylloxanthin, Phyllocyanin, Alkachlorophyll, auch durch Natron-

---

[1]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 93 [1909].
[2]) R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 33, 94, 99 [1909].
[3]) Über die Unterschiede von Phylloporphyrin s. die genaue Beschreibung von R. Willstätter, Annalen d. Chemie **371**, 113, 116 [1909].
[4]) R. Willstätter u. Y. Asahina, Annalen d. Chemie **373**, 237 [1910].

schmelze von Phyllocyanin[1]. — Beim Erhitzen von Chlorophyllinsalz mit methylalkoholischem Kali auf 200° als Nebenprodukt des Rhodophyllins[2]. — Aus Phäophytin beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali[2]. — Aus Phytochlorinen bei 6stündigem Erhitzen auf 150° mit methylalkoholischem Kali[2]. — Es entsteht rein und glatt aus Phyllophyllin durch Abspaltung von Magnesium bei der Selbstzersetzung in ätherischer Lösung oder bei der Einwirkung von verdünnter Säure[3].

Darstellung:[4] Rohchlorophyll oder Chlorophyllinsalz wird im Autoklaven mit methylalkoholischem Kali auf 200° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Säure zersetzt und mit verdünnter Salzsäure nach der Methode von Willstätter und Mieg fraktioniert.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[5] Zugespitzte dunkelrote Prismen mit violettem metallischem Glanz; Pulverfarbe bläulich bordeauxrot. Die Lösungen in indifferenten Medien sind bräunlichrot, weniger blau als Rhodoporphyrin, aber nicht so braunstichig wie Pyrroporphyrin; sie fluorescieren sehr schwach. Die Eisessiglösung ist dunkelviolettrot mit stark violettem Tingieren, das beim Erwärmen verschwindet. Die Lösung in 6 proz. Salzsäure zeigt mit zunehmendem Substanzgehalt die Farben Blauviolett, dann Rotviolett, dann braunstichig Rot mit charakteristischem grünlichem Tingieren. Absorptionsspektrum[6] (0,1 g in 5 l Äther, 200 mm-Schicht): Band I bei $\lambda = 633{,}5$—629,5, II 624—620, III 606—602, IV 597 bis 569, V 569—565, VI 543,5—523,5, VII 517—481,5. Das Porphyrin färbt die tierische Faser schön und zwar stark dichroitisch, in der Übersicht broncebraun, in der Aufsicht grünlich-broncefarbig und kupferig-rot.

Phylloporphyrin ist sehr leicht löslich in Pyridin sowie in Eisessig, sehr wenig in Äther und kaltem Methyl- und Äthylalkohol, etwas mehr in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform sowie Aceton beim Kochen, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Chlorhydrat ist in Salzsäure sehr leicht löslich (Unterschied von Pyrroporphyrin).

Phylloporphyrin hat saure und basische Eigenschaften, und zwar ist es von den bekannten Porphyrinen das am stärksten basische. Seine ätherische Lösung gibt schon an $^1/_2$ bis $^3/_4$ proz. Salzsäure viel Substanz ab, andererseits reagiert sie quantitativ mit 0,01 proz. Natronlauge. Mit Schwermetallsalzen reagiert es unter Bildung von Derivaten, die das Metall komplex gebunden enthalten und freie Carbonsäuren sind[7]; z. B. entsteht mit Mohrschem Salz eine Eisenverbindung[8] (Phyllohämin) mit häminähnlichem Spektrum; die Kupferverbindung bildet rote Prismen; die Zinkverbindung s. unten.

Es liefert bei der Oxydation mit Chromsäure[9] oder Bleisuperoxyd die Hämatinsäure $C_8H_9O_4N$ und Methyläthylmaleinimid[10].

Derivate: Phylloporphyrinmagnesium $(C_{32}H_{35}O_2N_4)_2Mg$. Bräunlichrote Flocken.

Phylloporphyrinchlorhydrat $C_{32}H_{36}O_2N_4 \cdot 3\,HCl$. Wird durch Extrahieren der Lösung in 20 proz. Salzsäure mit Chloroform erhalten. Violettglänzende vierseitige Prismen, leicht löslich in Alkohol.

Zinkverbindung[11] $C_{32}H_{34}O_2N_4Zn = [C_{31}H_{33}N_4Zn](COOH)$. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, daraus in feurig-roten Krystallschüppchen, Nädelchen, krystallisierend. Aus Eisessig violettglänzende, derbe, rote Prismen.

[1] E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **284**, 94 [1894]; Proc. Roy. Soc. **57**, 314 [1895]. — S. auch F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 193 [1880].

[2] R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 33, 96 [1909].

[3] R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 83, 96 [1909].

[4] R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 97 [1909]. — Siehe auch L. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 847 [1908].

[5] Nach R. Willstätter u. H. Fritzsche. Die Beschreibung von E. Schunck u. L. Marchlewski bezieht sich nicht auf reines Phylloporphyrin, sondern wahrscheinlich auf ein Gemisch von Porphyrinen, namentlich von Phylloporphyrin mit Pyrroporphyrin. Siehe R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 42, 43, 116 [1909].

[6] R. Willstätter, Annalen d. Chemie **371**, 115, 116, 121 [1909].

[7] R. Willstätter u. H. Fritzsche, Annalen d. Chemie **371**, 43, 101 [1909].

[8] L. Marchlewski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1907**, 57.

[9] L. Marchlewski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1902**, 1; Journ. f. prakt. Chemie **65**, 161 [1902].

[10] R. Willstätter u. Y. Asahina, Annalen d. Chemie **373**, 227 [1910].

[11] E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **284**, 94 [1894]; Proc. Roy. Soc. **57**, 316 [1895]. — L. Marchlewski, Annalen d. Chemie **372**, 252 [1910]. — R. Willstätter, Annalen d. Chemie **372**, 253 [1910].

Phytochlorine und Phytorhodine.

Abbauprodukte des Chlorophylls, die zugleich schwach sauer und schwach basisch sind. Sie zeigen eine außerordentliche Differenzierung der basischen Eigenschaften, wodurch ihre Trennung nach der Fraktionierungsmethode von R. Willstätter und W. Mieg [1]) mittels verdünnter Salzsäure ermöglicht wird; sie werden durch den Prozentgehalt der Salzsäure charakterisiert, welche sie aus ätherischer Lösung reichlich aufnimmt.

Phytochlorine zeigen in indifferenten Medien olivgrüne bis grüne, in saurer Lösung blaugrüne bis blaue Farbe.

Phytorhodine sind in indifferenten Lösungen prächtig rot, in sauren blau bis grün.

Alle Phytochlorine und Rhodine reagieren mit Schwermetallsalzen unter Bildung von Carbonsäuren mit Metallen in komplexer Bindung [2]).

Mehrere Chlorine und Rhodine haben nur die Bedeutung eines Materials für die erwähnte Fraktionierungsmethode gehabt. Viel wichtiger als die übrigen sind Phytochlorin e und Phytorhodin g, die aus den meisten Phäophytinpräparaten bei der Hydrolyse mit Alkalien als Hauptprodukte entstehen.

Die vorläufig aufgestellten Formen der Phytochlorine und Phytorhodine fordern noch Nachprüfung und Richtigstellung.

Phytochlorin a. [3])

Zusammensetzung: 68,6% C, 6,8% N, 9,1% H, 15,5% O.

1 N : 1,57 O : 8,98 C : 10,71 H.

Darstellung: Alkoholische Auszüge von Brennesseln wurden der Einwirkung der darin enthaltenen Pflanzensäuren in der Hitze unterworfen und dann mit Kalilauge gekocht. Auch aus Brennesselextrakten durch aufeinanderfolgende Behandlung mit ätherischer Salzsäure und mit alkoholischem Kali.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blauschwarze, metallisch glänzende Rosetten feiner Nädelchen; in der Durchsicht olivbraun. Schmelzp. 181—182° unter Veränderung. Die meisten Lösungen sind olivgrün mit mäßig starker Fluorescenz; die Lösung in Benzol ist olivbraun, in Eisessig prachtvoll blau, in Salzsäure tief blaustichig grün ohne Fluorescenz.

Phytochlorin a löst sich in Äther ziemlich leicht (1 g in 100 ccm), in Äthyl- und Methylalkohol heiß recht leicht, kalt ziemlich schwer, in Benzol heiß leicht, kalt schwer, in Chloroform sehr leicht; unlöslich in Ligroin.

Es wird aus Äther reichlich von 7 proz. Salzsäure, quantitativ von sehr verdünnten Alkalien aufgenommen.

Phytochlorin a verwandelt sich in b beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in ein Gemisch, das hauptsächlich aus Phytochlorin c und d besteht, beim Stehen in salzsaurer Lösung. Beim Erhitzen auf 100° oder beim Erwärmen mit Lösungsmitteln erleidet es Abspaltung von Wasser.

Phytochlorin b. [4])

Zusammensetzung: 68,4% C, 6,9% H, 9,0% N, 15,7% O.

1 N : 1,55 O : 8,94 C : 10,66 H.

Bildung: Wie Phytochlorin a, neben diesem sowie aus diesem durch Erhitzen mit alkoholischem Kali.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bläulichschwarze, metallisch glänzende Täfelchen und Säulchen. Schmelzp. 183—190° unter Zersetzung. Sehr ähnlich dem Phytochlorin a, aber in Äthyl- und Methylalkohol etwas leichter, in Benzol schwerer löslich. Umkrystallisiert löst es sich äußerst wenig in Äther, hingegen leicht auf Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure.

[1]) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 1 [1906].
[2]) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 45 [1906].
[3]) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **50**, 18 [1906].
[4]) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 22 [1906].

Zum Unterschied von a geht das Phytochlorin b aus Äther reichlich schon in 4 proz. Salzsäure über. Mit Alkalien reagiert es wie a. Bei längerer Einwirkung von Salzsäure liefert es ein Gemisch von Phytochlorinen, hauptsächlich c und d.

Derivate: Phytochlorinmethylester b (Zusammensetzung 1 N : 1,41 O : 9,19 C : 10,92 H), durch Kochen mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff erhalten. Stahlblau glänzende Aggregate von rechtwinkligen Täfelchen; oft schwalbenschwanzförmige Zwillinge. Schmelzp. 140°. Ziemlich leicht löslich in Äther und siedendem Benzol, schwer in den Alkoholen kalt, leichter in der Wärme. Der Ester besitzt keine sauren Eigenschaften und ist schwächer basisch als die Säure.

Phytochlorin c.[1])

Zusammensetzung: 66,5% C, 6,6% H, 8,8% N, 18,1% O.

1 N : 1,81 O : 8,86 C : 10,47 H.

Bildung: Neben Phytochlorin d aus den Chlorinen a und b bei wochenlanger Einwirkung von konz. Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Spindelförmige Krystalle; Sinterung von 180° an. — In indifferenten Medien grün, etwas olivstichig, fluorescierend; in sehr verdünnten Alkalien mit grüner, in Säuren mit blauer Farbe löslich, in beiden rot fluorescierend. In Eisessig schön blau, noch stärker fluorescierend. — Das Chlorin c geht aus Äther reichlich in $1^1/_2$ proz. Salzsäure.

In Äther ziemlich leicht, in Alkohol und Holzgeist schon kalt recht leicht löslich, in siedendem Benzol ziemlich schwer, fast unlöslich in kaltem, in warmem Chloroform recht leicht löslich.

Phytochlorin d.[2])

Zusammensetzung: 66,1% C, 6,8% H, 8,1% N, 19,0% O.

1 N : 2,07 O : 9,60 C : 11,82 H.

Bildung: Hauptprodukt der Umwandlung der Phytochlorine a und b durch konz. Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Alkohol schief abgeschnittene Prismen mit Zwillingsbildungen, aus Äther keilförmige Spieße; in der Durchsicht hellgrün. Die ätherische Lösung ist rein grün, die Lösungen in Salzsäure und Eisessig sind leuchtend violettblau; auch von Wasser wird es mit violetter Farbe aufgenommen. Alle die Lösungen zeigen außerordentlich starke rote Fluorescenz. Schon $^1/_2$ proz. Salzsäure entzieht das Phytochlorin d reichlich der Ätherlösung, es ist die stärkste Base unter den Phytochlorinen. Zugleich ist es Carbonsäure, es wird von 0,01 proz. Natron extrahiert, aber das Alkalisalz dissoziiert leichter als das eines anderen Chlorins.

In Äther ziemlich leicht, in den Alkoholen schon kalt sehr leicht, in siedendem Benzol sehr schwer, in siedendem Chloroform ziemlich schwer löslich. Das Phytochlorin d wird beim Trocknen, wahrscheinlich durch Abspaltung von Wasser, schwächer basisch. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es nicht verändert.

Phytochlorin e.[3])

Zusammensetzung: 69,6% C, 6,5% H, 10,2% N, 13,7% O.

1 N : 1,10 O : 7,76 C : 7,85 H.

Bildung: Entsteht zusammen mit Phytorhodin g bei der Verseifung des Phäophytins aus Gras, Platane und aus den meisten anderen Pflanzen. Bei der Hydrolyse des Phäophytins aus Brennesseln wird das Chlorin e von schwächer basischen Phytochlorinen begleitet. Auch bei der Verseifung von Phäophorbin erhalten.

---

1) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 28 [1906].

2) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 30 [1906].

3) R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 232 [1907]. — R. Willstätter, F. Hocheder u. E. Hug, Annalen d. Chemie **371**, 29 [1909].

Darstellung: Phäophytin wird mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht; man säuert an, extrahiert mit Äther und fraktioniert das Chlorin-Rhodingemisch mit Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rechtwinklige Täfelchen mit starkem Oberflächenglanz, in dünner Schicht helloliv, in dicker kaffeebraun. Die ätherische Lösung ist olivstichig grün, die Chloroformlösung dunkelbraun; in Salzsäure blau mit einem Stich ins Grüne, in Eisessig violettstichig tiefblau. Schmilzt nicht bis 300°.

In Äther ist das krystallisierte Chlorin e äußerst schwer löslich; es läßt sich durch Lösen in Ammoniak und Ansäuern in Äther bringen. In heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich, in Chloroform ziemlich leicht, in Benzol unlöslich.

Wird von $2^3/_4$ proz. Salzsäure reichlich aufgenommen. Beim längeren Aufbewahren oder Trocknen bei 100° zersetzt es sich und wird schwächer basisch. — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 150° liefert es Phylloporphyrin. Von Chromsäure wird es zu Hämatinsäure und Methyläthylmaleinimid oxydiert.

Phytochlorin f.[1]

Zusammensetzung: 70,9% C, 6,2% H, 10,6% N, 12,3% O.

1 N : 1,02 O : 7,83 C : 8,14 H.

Bildung: Bei der Verseifung von Phäophytin aus Ulva lactuca beim Kochen mit methylalkoholischem Kali, zusammen mit Phytorhodin h.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Längliche, oft trapezförmige Täfelchen, in der Durchsicht grün, in der Aufsicht schwarz mit blauem Glanz. Sintert unter Zersetzung bei 265—270°. Die Ätherlösung ist olivstichig grün, rot fluorescierend; in Eisessig violettstichig blau, in Salzsäure blaugrün. Das Chlorin f wird aus Äther von 11 proz. Salzsäure reichlich extrahiert.

In Äther äußerst schwer löslich, in Alkohol schwer, in Aceton leicht löslich, in Benzol fast unlöslich.

Phytorhodin a.[2]

Zusammensetzung: 66,1% C, 6,6% H, 8,2% N, 19,1% O.

1 N : 2,03 O : 9,39 C : 11,17 H.

Darstellung: Aus Chlorophyllinkalium durch Kochen mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure; der alkalilösliche Teil des Reaktionsproduktes wird mit Salzsäure fraktioniert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nädelchen, zwischen 130 und 140° unscharf schmelzend. Die indifferenten Lösungen sind schön carminrot, schwach fluorescierend, die salzsauere Lösung ist blaustichig grün.

Phytorhodin a ist in Äther, Alkohol, Benzol ziemlich leicht, in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Es wird aus Äther durch 6,5 proz. Salzsäure sehr reichlich aufgenommen, quantitativ durch verdünnte Alkalien.

Derivate: Phytorhodinäthylester a. Entsteht neben dem freien Phytorhodin bei der Reaktion des Chlorophyllinkaliums mit alkoholischer Salzsäure. Schief abgeschnittene Prismen, in Äther und Alkohol leicht löslich mit Carminfarbe und roter Fluorescenz, in Säure violettstichig grün. Der Ester besitzt keine sauren Eigenschaften und ist schwächer basisch als die freie Säure; er erfordert zum Lösen 9,5 proz. Salzsäure. Von Alkali und Säure wird der Ester zum Rhodin a verseift.

Phytorhodin b.[3]

Zusammensetzung: 70,5% C, 7,3% H, 8,8% N, 13,4% O.

1 N : 1,35 O : 9,40 C : 11,53 H.

Darstellung: Aus Chlorophyllincalcium beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure; aus dem alkalilöslichen Teil des entstehenden Phytorhodingemisches wird das Phytorhodin b durch Fraktionieren mit Salzsäure isoliert.

---

[1] R. Willstätter u. H. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 237 [1907].
[2] R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 33 [1906].
[3] R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 37 [1906].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombenförmige Täfelchen, oft mit Zwillingsbildungen, in der Durchsicht braunrot. Beim Erhitzen allmähliche Zersetzung. Die Lösungen sind blaustichiger als die von a, nämlich in Äther purpurrot, in Säure violettstichig blau, beide rot fluorescierend. Phytorhodin b löst sich in Äther und Aceton ziemlich leicht, in Alkoholen und Benzol kalt ziemlich schwer, warm leicht, in Chloroform sehr leicht. Es geht aus Äther sehr gut in 9proz. Salzsäure über; mit 0,1proz. Natronlauge entsteht ein lösliches Natriumsalz, mit 0,01proz. Lauge ein unlösliches primäres Salz.

Derivate: Phytorhodinäthylester b. Entsteht bei der Bildung des Phytorhodins b neben diesem. Schiefwinklige Tafeln, bei 76—80° unter Zersetzung schmelzend. In Äther leicht, in Alkohol und Benzol kalt ziemlich leicht löslich. Die Lösungen gleichen denen von freiem Rhodin b, aber der Ester ist schwächer basisch, er erfordert 11proz. Salzsäure. Der Ester wird beim Digerieren mit 13proz. Salzsäure zum Phytorhodin b verseift.

Phytorhodin c.[1]

Zusammensetzung: 69,2% C, 6,7% H, 8,8% N, 15,3% O.

1 N : 1,53 O : 9,20 C : 10,60 H.

Bildung: Phytorhodin b wird von einem Gemisch stärker basischer Rhodine begleitet, woraus sich Phytorhodin c durch Fraktionieren mit Salzsäure isolieren läßt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine Nadeln; in indifferenter Lösung purpurrot, rot fluorescierend, in Säure violettstichig grünlichblau, schwach fluoreszierend. In Äther ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Benzol sehr schwer, Chloroform leicht, Aceton sehr leicht löslich.

Phytorhodin c ist stärker basisch als a und b; es geht sehr reichlich in 3proz. Salzsäure über. In 1proz. Natronlauge ist es löslich, von 0,01proz. NaOH wird es als primäres Salz gefällt.

Phytorhodin d.[2]

Zusammensetzung: 67,41% C, 5,86% H.

Bildung: Nebenprodukt von Phytorhodin a.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Chloroform auf Zusatz von Äther in Säulen krystallisierend; Pulverfarbe rot mit violettem Schimmer. In den Farbeigenschaften der Lösungen dem Rhodin a ähnlich; die salzsaure Lösung ist violettschillernd grün und zeigt rote Fluorescenz. Viel schwächer basisch als das Phytorhodin a, geht aus Chloroform-Äther erst in 12proz. Salzsäure reichlich über. Das Phytorhodin d ist unlöslich in Äther, worauf die Trennung von a beruht; in Alkohol und Benzol sehr schwer, in Chloroform und Aceton schwer löslich.

Phytorhodin e.[2]

Zusammensetzung: 70,8% C, 6,6% H, 8,5% N, 14,1% O.

1 N : 1,45 O : 9,69 C : 10,78 H.

Bildung: Nebenprodukt von Phytorhodin b.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ähnlich dem Phytorhodin b, aber unlöslich in Äther und schwächer basisch, etwa wie Rhodin d. Aus Chloroform-Äther in Säulchen krystallisierend. Die salzsaure Lösung ist violettschillernd blau mit roter Fluorescenz. In Alkohol und Benzol äußerst schwer löslich, etwas leichter in Chloroform und Aceton.

Phytorhodin f.[3]

Zusammensetzung: 66,9% C, 6,1% H, 9,0% N, 18,0% O.

1 N : 1,77 O : 8,74 C : 9,43 H.

Bildung: Nebenprodukt der Phytochlorine a und b, aus den ätherischen Mutterlaugen (nach dem Ausziehen dieser Chlorine mit 7proz. Salzsäure) mittels 11proz. Salzsäure isoliert und durch Fraktionieren mit sehr verdünnter Natronlauge gereinigt.

[1] R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 40 [1906].
[2] R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 41 [1906].
[3] R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **350**, 42 [1906].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther schwarze Prismen, aus Alkohol oblonge Täfelchen; dünne Krystalle sind braun, im auffallenden Licht käfergrün glänzend. Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt.

Das Phytorhodin f zeigt in Salzsäure leuchtend grüne Farbe ohne Fluorescenz, in Äther ist es tief nelkenrot. Es ist in Äther äußerst schwer löslich, läßt sich aber (zum Unterschied von den Rhodinen d und e) beim Verdünnen der sauren Lösungen in Äther überführen. In Alkohol ziemlich leicht, in Chloroform leicht, in Benzol recht schwer löslich, in Petroläther unlöslich. In Eisessig mit violettstichig roter Farbe und roter Fluorescenz löslich. In sehr verdünntem Alkali mit gelblichgrüner, in dicker Schicht rotbrauner Farbe löslich.

Phytorhodin f ist sehr beständig, es bleibt beim Kochen mit methylalkoholischem Kali und beim Digerieren mit konz. Salzsäure unverändert.

Phytorhodin g.[1])

Zusammensetzung: 65,4% C, 5,9% H, 9,7% N, 19,0% O.

1 N : 1,58 O : 7,59 C : 8,10 H.

Bildung: Durch Hydrolyse des Phäophytins aus Gras, Platane und vielen anderen Pflanzen (nicht aus Brennesseln) mit methylalkoholischem Kali; auch aus Phäophorbin.

Darstellung: Aus der ätherischen Lösung der Verseifungsprodukte wird zuerst Phytochlorin e mit 4 proz. Salzsäure entfernt und dann das Rhodin g mit 9 proz. Salzsäure ausgezogen; es wird durch Fraktionieren mit Salzsäure weiter gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Äther krystallisiert das Rhodin in großen dunklen, metallisch glänzenden Prismen, bei langsamem Verdunsten in rhombenförmigen Blättchen. Dünne Krystalle sind in der Durchsicht olivbraun bis dunkelrotbraun. Die Lösungen in Äther, Alkohol und Eisessig sind blaustichig tiefrot, schwach fluorescierend; die salzsaure Lösung ist smaragdgrün (Unterschied von Phytorhodin b). Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt; sie beginnt bei ca. 250° zu sintern.

Das Phytorhodin g ist, einmal auskrystallisiert, in Äther und Chloroform unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht, in heißem Eisessig leicht löslich. Es läßt sich durch Aufnehmen mit Ammoniak und Ansäuern in Äther überführen.

Das Rhodin g ist zugleich Säure und Base; es wird aus Äther von 9 proz. Salzsäure reichlich extrahiert, die getrocknete Substanz löst sich aber erst in ca. 20 proz. Salzsäure.

Phytorhodin h.[2])

Zusammensetzung: 70,02% C, 6,74% H.

Bildung: Neben Phytochlorin f bei der Hydrolyse des Phäophytins aus Ulva lactuca durch Kochen mit methylalkoholischem Kali; das Rhodin wird von dem schwächer basischen Chlorin mittels 6 proz. Salzsäure getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blauschwarze Krystallrosetten. In ätherischer Lösung schön weinrot, in Säure grün, in Eisessig braunrot, in großer Verdünnung oliv. Das Rhodin geht aus Äther sehr reichlich in 7 proz. Salzsäure.

Skatocyanin.[3])

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: Umwandlungsprodukt von Chlorophyll, in den Faeces beim Füttern von Kühen oder von Schafen mit Grünfutter auftretend.

Darstellung: Kuhmist, zwischen Papier abgepreßt, wird mit kaltem Chloroform extrahiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr ähnlich dem Phyllocyanin. Dünne rhombische Tafeln oder flache Prismen, hellbraun im durchfallenden Licht, purpurblau mit Metallglanz in reflektiertem. Das Spektrum in Chloroform ist fast identisch mit dem von Phyllocyanin.

---

[1]) R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 235 [1907]. — R. Willstätter, F. Hocheder u. E. Hug, Annalen d. Chemie **371**, 31 [1909].

[2]) R. Willstätter u. F. Hocheder, Annalen d. Chemie **354**, 239 [1907].

[3]) E. Schunck, Proc. Roy. Soc. **69**, 307 [1901].

Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, löslich, aber nicht leicht, in Chloroform. In siedendem Eisessig karmoisinrot löslich, in konz. Schwefelsäure grasgrün, beim Stehen wird die Lösung purpurblau. In wässerigen Alkalien unlöslich, in alkoholischem Kali mit gelber Farbe löslich.

Phylloerythrin.[1])

Definition: Phylloerythrin steht einem aus der Ochsengalle isolierten Farbstoff sehr nahe, dem Cholehämatin von Mac Munn[2]) und Bilipurpurin von Loebisch und Fischler[3]). Wahrscheinlich[4]) ist Phylloerythrin mit dem Bilipurpurin identisch, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{32}H_{34}O_5N_4$ ausgedrückt wird. Nach Marchlewski soll Phylloerythrin aus dem Chlorophyll der Nahrung gebildet werden.

Vorkommen und **Darstellung** wie Skatocyanin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus siedendem Chloroform braunviolette, in der Durchsicht braune Rhomben und Rhomboide. Die Lösung in Chloroform ist kirschrot und fluoresciert nicht. Absorptionsspektrum in Chloroform: Band I 642—640, II 606—581, III 577—557, IV 536—515. Unter dem Einfluß von Mineralsäuren wird die Farbe blauviolett. In konz. Schwefelsäure grasgrün. Phylloerythrin löst sich schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Carotin.

(Caroten, wahrscheinlich identisch mit dem Erythrophyll von Bougarel, dem Chrysophyll von E. Schunck und C. A. Schunck, Xanthocarotin von Tschirch, dem Xanthophyll von Molisch, vielleicht auch mit dem Etiolin von Pringsheim).

Mol.-Gewicht 536,45.
Zusammensetzung: 89,5% C, 10,5% H.

$C_{40}H_{56}$ [5]).

Vorkommen:[6]) Carotin ist ein rein dargestellter Vertreter der als Carotine oder Carotene bezeichneten Klasse von gelben und gelbroten Pigmenten, die in zahlreichen Organen aller Pflanzengruppen vorkommen, in den Chloroplasten sowie in gelben und gelbroten Pflanzenteilen und die ferner in tierischen Organen außerordentlich verbreitet sind (Lutein nach Thudichum, Lipochrom nach Kühne).

Darstellung: Aus getrockneten grünen Blättern[7]) durch Extrahieren oder Perkolieren mit Petroläther; die Auszüge werden zur Reinigung mit konz. methylalkoholischer Kalilauge durchgeschüttelt; nach starkem Einengen krystallisiert das Carotin aus. — Aus gelben Rüben[8]). Die zerriebenen Karotten werden unter starkem Druck ausgepreßt; den Preßsaft fällt man mit Bleiacetat. Die Fällung und der Preßrückstand werden im Vakuum getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Bestimmung:[9]) Man extrahiert (z. B. getrocknete Blätter) mit Petroläther und dunstet den Auszug ein. Der Rückstand wird in Schwefelkohlenstoff aufgelöst und colorimetrisch mit einer Lösung von reinem Carotin verglichen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß Carotin als einzige petrolätherlösliche gelbe Substanz vorhanden sei.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rhombenförmige, fast quadratische Krystalltafeln mit häufigen Einkerbungen, kupfrig rot, sammetartig glänzend. In der mikroskopischen

1) L. Marchlewski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1903**, 638; Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 33 [1904].

2) C. A. Mac Munn, Journ. of Physiol. **6**, 22 [1885].

3) W. F. Loebisch u. M. Fischler, Monatshefte f. Chemie **24**, 335 [1903].

4) L. Marchlewski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1905**, 505, 743.

5) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **355**, 1 [1907].

6) F. G. Kohl, Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze. Leipzig 1902. — T. Tammes, Flora **87**, 205 [1900]. — H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **4**, 56ff., 191ff. [1908].

7) Willstätter u. Mieg, Annalen d. Chemie **355**, 12 [1907].

8) A. Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 1119 [1886]. — H. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins. Zürich 1909.

9) A. Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1293 [1887]; **109**, 911 [1889].

Durchsicht selbst in dünner Schicht rot (während Xanthophyll gelb ist); die Pulverfarbe ist zinnoberrot. Verdünnte Lösungen sind intensiv gelb, konzentriertere tieforangefarbig, die Schwefelkohlenstofflösung selbst sehr verdünnt rot. Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung[1]): Band I bei λ = 488—470, II 456—438; in Schwefelkohlenstoff[2]) (0,01 g in 2 l, 10 mm Schicht): Band I 525—511,5, II 488,5—474. — Die Angabe, Carotin sei optisch aktiv ($[\alpha]_D^{15}$ = —30,17°), beruht auf Verwechselung mit Phytosterin. — Schmelzp. 167,5—168° (korrigiert).

Carotin ist in siedendem Alkohol sehr schwer löslich (1 g in ca. $2^1/_2$ l), in kaltem beinahe unlöslich, noch weniger löslich in Holzgeist; ziemlich schwer in niedrig siedendem Petroläther löslich (1 g beim Sieden in $1^1/_2$ l), leichter in Ligroin, auch in Äther (1 g in 900 ccm beim Kochen). Schwer löslich in warmem Aceton, recht schwer in kaltem, recht leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform, spielend in Schwefelkohlenstoff.

Carotin ist ungesättigt und autoxydabel; beim Stehen an der Luft wird es gebleicht, dabei nimmt sein Gewicht um 35, in feuchtem Raume um 41% zu[3]). Es addiert Jod sowie Brom, wird aber von Brom leicht substituiert.

Carotin gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefblaue Farbreaktion, ebenso mit Salzsäure und Phenol oder Thymol, auch mit konz. Salpetersäure. Aber beim Eintragen in rauchende oder in 100 proz. Salpetersäure entsteht eine unbeständige purpurrote Färbung. Durch Spuren von Brom werden Carotinkrystalle cantharidengrün, in der Durchsicht blau gefärbt.

Derivate: Carotinjodid[4]) $C_{40}H_{56}J_2$. Entsteht beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes in Äther mit einem Drittel seines Gewichtes an Jod, krystallisiert in Rosetten dunkelvioletter, kupfrig glänzender Spieße. Ziemlich leicht löslich in Chloroform. Sintert unter Zersetzung zwischen 140 und 170°.

Carotintrijodid $C_{40}H_{56}J_3$ [5]). Wird beim Eintragen von Jod in die Benzin-, Benzol-, oder Schwefelkohlenstofflösung des Carotins erhalten. Metallglänzende, wetzsteinförmige Blättchen. Schmelzp. 136—137°.

Bromcarotin $C_{40}H_{36}Br_{22}$ [6]). Durch Eintragen von Carotin in Brom bei 0°. Zersetzungspunkt 171—174°. Spröde, weiße Substanz, spielend löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Äther, schwer in Alkohol und Petroläther.

Xanthophyll.[7])

Mol.-Gewicht 568,45.
Zusammensetzung: 84,4% C, 9,9% H.

$$C_{40}H_{56}O_2.$$

Vorkommen: Xanthophyll ist ein rein dargestellter Vertreter der in Benzin wenig löslichen, in Alkohol leichter löslichen Gruppe[8]) der Carotine. Xanthophyll begleitet das Carotin in den Chloroplasten.

Darstellung: Bei der Gewinnung von Chlorophyllinsalzen aus alkoholischen Blätterauszügen mit Alkalien liefern die Mutterlaugen beim Ausäthern Xanthophyll; die eingeengte ätherische Lösung wird mit Petroläther gefällt, der Niederschlag durch Krystallisation aus Aceton-Holzgeist gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Vierseitige, oft trapezförmige Täfelchen, häufig mit Einkerbungen durch Bildung schwalbenschwanzförmiger Zwillinge, auch (aus Alkohol) lanzett- und keilförmig zugespitzte Prismen. Die Krystalle sind dunkelbraunrot mit starkem stahlblauen Reflex, in der Durchsicht gelb, unter dem Mikroskop nur, wo zwei Krystalle

---

[1]) N. A. Monteverde, Acta Horti Petropolitani **13**, Nr. 9, 151 [1893]. — A. Tschirch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 76 [1896]; **22**, 414 [1904]. — C. A. Schunck, Proc. Roy. Soc. **63**, 389 [1898]; **65**, 177 [1899]; **72**, 165 [1903]. — R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **355**, 19 [1907].

[2]) R. Willstätter u. H. H. Escher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 54 [1910].

[3]) R. Willstätter u. H. H. Escher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 56 [1910].

[4]) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie **355**, 20 [1907].

[5]) A. Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 1121 [1886]. — R. Willstätter u. H. H. Escher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 58 [1910].

[6]) R. Willstätter u. H. H. Escher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 59 [1910].

[7]) R. Willstätter u. W. Mieg, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **355**, 1 [1907].

[8]) J. Borodin, Mélanges biologiques tirés du Bull. de l'Acad. Impér. de St. Petersbourg **11**, 512 [1883]. — N. A. Monteverde, Acta Horti Petropolitani **13**, Nr. 9, 148 [1893]. — A. Tschirch, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **14**, 76 [1896]; **22**, 414 [1904].

sich kreuzen, orangerot (Unterschied von Carotin). Verdünnte Lösungen sind goldgelb, konzentrierte orangerot, in Schwefelkohlenstoff rot. Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung: Band I λ = 480—470, II 453—437. — Schmelzp. 172° (korr.).

Es krystallisiert aus Äther- und Methylalkohol mit Krystallösungsmittel. In heißem Holzgeist schwer (1 g in 700 ccm), in kaltem sehr schwer (1 g in 5 l), in kaltem Äthylalkohol ziemlich schwer löslich, weit leichter als Carotin; in Petroläther unlöslich (Unterschied von Carotin), in Äther ziemlich leicht löslich (1 g beim Sieden in 300 ccm), in Aceton leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte ziemlich schwer, in Chloroform sehr leicht löslich.

Xanthophyll ist ungesättigt und ebenso wie Carotin autoxydierbar; beim Liegen im Exsiccator vermehrt sich sein Gewicht um 36,5%. — Xanthophyll zeigt die typischen Carotinreaktionen, es löst sich in konz. Schwefelsäure tiefblau, in alkoholischer Salzsäure mit grüner Farbe, die bald in Blau umschlägt. — Xanthophyll hat keine sauren Eigenschaften und zeigt weder die Reaktionen eines Alkohols noch einer Carbonylverbindung.

Derivate: Xanthophylljodid $C_{40}H_{56}O_2J_2$. Durch Addition von Jod an Xanthophyll in ätherischer Lösung. Büschel dünner Prismen, dunkelviolett, metallglänzend. Leicht löslich in Chloroform, recht schwer in Äther.

Bromid $C_{40}H_{40}Br_{22}$ [1]). Entsteht beim Eintragen von Xanthophyll in kaltes Brom. Ähnlich der Bromverbindung aus Carotin.

[1]) R. Willstätter u. H. H. Escher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 61 [1910].

B. Übrige Pflanzenfarbstoffe.

Von

H. Rupe-Basel und **H. Altenburg**-Basel.

Farbstoffe der Pyronreihe.

I. Gruppe des Xanthons.

Euxanthon = 2 · 8 Dioxyxanthon.

Mol.-Gewicht 228,064.
Zusammensetzung: 68,4% C, 3,5% H, 28,1% O.

$$C_{13}H_6(OH)_2O_2.$$

O
—OH
CO
OH

Vorkommen: Das Euxanthon kommt teilweise im freien Zustande, teilweise als Glucuronsäureverbindung oder Euxanthinsäure in dem Purrée oder Indischgelb vor.

Bildung: 2,6 Binitrotoluol[1]) wird reduziert; aus dem erhaltenen Nitroamidotoluol wird nach der Sandmeyerschen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzt, hierauf die andere Nitrogruppe zu dem Amin reduziert und durch Diazotieren und Verkochen durch Hydroxyl ersetzt. Diese Hydroxylgruppe wird methyliert und das entstehende 1 Chlor-6-methoxytoluol zur entsprechenden Benzoesäure oxydiert, also:

NO_2, $—CH_3$, $—NO_2$ → NO_2, $—CH_3$, $—NH_2$ → NO_2, $—CH_3$, $—Cl$ → NH_2, $—CH_3$, $—Cl$ →

OH, $—CH_3$, $—Cl$ → OCH_3, $—CH_3$, $—Cl$ → OCH_3, $—COOH$, $—Cl$

Die 6-Methoxy-2-chlorbenzoesäure[2]) wird nun mit Monomethylhydrochinon unter Zuhilfenahme von Kupferpulver als Katalysator kondensiert, so erhält man Dimethoxyphenylsalicylsäure

OCH_3, $—COOH$, $—Cl$ $OH—$, $—OCH_3$ = OCH_3, $—COOH$, $—O—$, $—OCH_3$ + HCl

[1]) F. Ullmann u. L. Panchaud, Annalen d. Chemie **350**, 108 [1906].

[2]) F. Ullmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 853 [1904]; **38**, 2111, 2120 [1905].

welche mit konz. Schwefelsäure in Euxanthondimethyläther umgewandelt wird:

$$\mathrm{(OCH_3)C_6H_3(COOH)\!-\!O\!-\!C_6H_4\!-\!OCH_3} = \mathrm{(OCH_3)C_6H_3\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}\!>\!C_6H_3\!-\!OCH_3} + H_2O$$

Mit Aluminiumchlorid in Benzollösung wird das Dimethyleuxanthon entmethyliert.

Darstellung: Das Indien Yellow oder Piuri wird in Monghir, einer Stadt in Bengalen, dargestellt, und zwar aus dem Harn von Kühen, die fast ausschließlich mit Mangoblättern gefüttert werden. Der Harn erhält dadurch eine schön gelbe Farbe und wird am Tage in schmalen irdenen Töpfen gesammelt und abends in ein irdenes Gefäß, das direkt erhitzt wird, gegossen. Die Hitze bewirkt die Ausscheidung des gelben Stoffes. Er wird durch ein Stück Zeug hindurchgepreßt und das Sediment, in eine Kugel gepreßt, zuerst mittels Holzkohlenfeuer und dann an der Sonne getrocknet.

Um das Euxanthon aus diesem Produkte zu gewinnen, wird die Masse mit verdünnter Salzsäure durchgerührt, bis die ganze Masse die hellgelbe Farbe der freien Säuren angenommen hat. Nach dem Auswaschen mit Wasser, wodurch die anorganischen Bestandteile entfernt werden, wird der noch feuchte Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wodurch die Euxanthinsäure in Lösung geht.

Das zurückgebliebene Euxanthon wird in Natronlauge gelöst und mit einer Säure wieder ausgefällt.

Physiologische Eigenschaften: Im tierischen Organismus[1]) geht das Euxanthon in seine Glucuronverbindung, die Euxanthinsäure, über, jedoch ist die gebildete Euxanthinsäure im Verhältnis zum verfütterten Euxanthon nur eine sehr geringe.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 240°. Gelbe Nadeln oder Blättchen; schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, leicht in siedendem Alkohol. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt. Löst sich in Alkalien und konz. Ammoniak. Gibt mit Bleiessig in alkoholischer Lösung einen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht ein weißes, an der Luft rasch violett werdendes Produkt, das sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe löst. Beim Destillieren über glühendem Zinkstaub bildet sich Methylendiphenylenoxyd. Es verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Liefert beim Schmelzen mit Kali Euxanthonsäure und schließlich Resorcin und Hydrochinon.

Euxanthon färbt chromierte Wolle seifenecht dunkel ockergelb, auch chromierte Baumwolle wird kräftig angefärbt[2]).

Bei durchgreifender Nitrierung erhält man aus dem Euxanthon Styphninsäure oder Trinitroresorcin.

Derivate: Natriumsalz des Euxanthons $Na_2C_{13}H_6O_4$, krystallinisch.

Magnesiumsalz des Euxanthons $MgC_{13}H_6O_4$, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Euxanthonmonomethyläther[3]) $OHC_{13}H_6O_2OCH_3$. Entsteht beim Methylieren von Euxanthon oder bei 18stündigem Einwirken von überschüssigem Diazomethan[4]); gelbe Tafeln. Schmelzp. 129°.

Euxanthondimethyläther[5]) $C_{13}H_6O_2(OCH_3)_2$. Aus Euxanthon, Kalilauge, Jodoform und Methylalkohol; gelbe Nadeln. Schmelzp. 130°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, sehr leicht in heißem Alkohol.

Euxanthonmonoäthyläther[6]) $C_{13}H_7O_4C_2H_5$. α-Derivat: Lange gelbe Nadeln. Schmelzp. 144—145°. Unlöslich in wässeriger Kalilauge. — β-Derivat: Farblose Nadeln. Schmelzp. 223—225°. Löslich in verdünnter Kalilauge.

Euxanthondiäthyläther[4]) $C_{13}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Farblose Säulen. Schmelzp. 126°.

---

[1]) v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2919 [1886].

[2]) Möhlau, Chem. Centralbl. **1904**, II, 1352.

[3]) v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1992 [1884].

[4]) Herzig u. Klimosch, Monatshefte f. Chemie **30**, 527 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1568.

[5]) Graebe u. Ebrard, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 1675 [1882].

[6]) Herzig, Monatshefte f. Chemie **12**, 163, 167 [1891]. — Herzig u. Klimosch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 3844 [1908].

Diacetyleuxanthon.[1]) Durchsichtige, schwach gelbe Prismen. Schmelzp. 185°. Entsteht durch Kochen von Euxanthon mit Essigsäureanhydrid. Wenig löslich in Äther, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Euxanthonsäure oder **Tetraoxybenzophenon**[2]). $CO(C_6H_3[OH]_2)_2$

OH OH

OH CO OH

Bildet sich beim Erhitzen von Euxanthon mit der 3fachen Menge Kali und etwas Wasser auf 260—270°. Schmelzp. 200—202°; geht unter Wasserabspaltung in Euxanthon über. Bei stärkerer Einwirkung bildet sich Hydrochinon und Resorcin.

Disazobenzoleuxanthon[3]) $C_{13}H_6O_4(C_6H_5N_2)_2$

$C_6H_5—N=N$ O $N=N—C_6H_5$

CO OH

OH

Entsteht, wenn eine schwach alkalische Lösung von Euxanthon mit einer Lösung von 2 Mol. Diazobenzolsulfat versetzt wird. Roter Niederschlag, krystallisiert aus einem Gemisch von Eisessig und Nitrobenzol in ziegelroten Nadeln. Schmelzp. 249—250°. Unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien; beim Erwärmen löst es sich unter teilweiser Zersetzung. Besitzt keine färbenden Eigenschaften.

Acetyldisazobenzoleuxanthon $C_{13}H_4O_4(C_2H_3O)_2 \cdot (C_6H_5N_2)_2$. Bildet sich nach dreistündigem Kochen der Azoverbindung mit Essigsäureanhydrid. Ockergelbe, glänzende Nadeln (aus Toluol und Eisessig). Schmelzp. 197—199°. Schwer löslich in kochenden Alkalien.

Euxanthinsäure.

Mol.-Gewicht 422,14.
Zusammensetzung: 54,0% C, 4,3% H, 41,7% O.

$$C_{19}H_{18}O_{11} + 2\,H_2O.$$

$$OHC_6H_3\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_3 — O — CH \cdot OH — (CHOH)_4 — COOH.$$ [4])

Vorkommen: Sie bildet den steten Begleiter des Euxanthons im Indischgelb und bildet, an Calcium und Magnesium gebunden, die besseren Sorten desselben.

Bildung: Diacetylbromglykuronsäurelacton[5]), gebildet aus scharf getrocknetem Glykuronsäurelacton und Acetylbromid

O · CO · CH₃ O · CO · CH₃

$Br—CH—CH—CH—CH—CH—CO$

O O

vereinigt sich in absolut methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliummethylat mit Euxanthon unter Abscheidung von Bromkalium. Die filtrierte Lösung, zum dünnen Sirup eingedampft, scheidet durch Kohlensäure eine Gallerte ab, bestehend aus Isoeuxanthinsäure,

---

[1]) Salzmann u. Wichelhaus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1897 [1877].
[2]) v. Bayer, Annalen d. Chemie **155**, 260 [1870]. — Graebe, Annalen d. Chemie **254**, 300 [1889].
[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 666 [1898].
[4]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **33**, 90 [1886]; **37**, 385 [1888]. — Schmid, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **93**, 88]1855]. — v. Bayer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **155**, 260 [1870]. — Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3360 [1900].
[5]) C. Neuberg u. Neimann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 115 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1087.

während aus der Mutterlauge auf Salzsäurezusatz Euxanthinsäure ausfällt, die aus 50% Alkohol zweimal umkrystallisiert wird.

Darstellung: Das Jaune Indien wird mit verdünnter Salzsäure durchgerührt, bis die ganze Masse die hellgelbe Farbe der freien Säure angenommen hat. Nach dem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung der anorganischen Bestandteile wird der noch feuchte Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wodurch die Euxanthinsäure in Lösung geht. Nach dem Ansäuern des Filtrates wird sie in krystallinem Zustande von rein hellgelber Farbe erhalten.

Physiologische Eigenschaften: Sie ist ein Produkt des tierischen Stoffwechsels. Bei mit Euxanthon gefütterten Kaninchen konnte man im Harn Euxanthinsäure nachweisen[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser in glänzenden, strohgelben Blättchen, leicht in Äther und kochendem Alkohol löslich. Schmelzp. 162° unter Zersetzung, indem sie in Euxanthon, Kohlensäure und Wasser zerfällt. Beim Trocknen auf 130° erhält man ihr Anhydrid. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120—125° spaltet sie sich in Euxanthin und Glucoronsäure[2]). Sie ist stark linksdrehend; eine sehr verdünnte wässerige Lösung gab den Wert $\alpha = -110°$. Nahezu unlöslich in kaltem Wasser, wird sie beim Kochen von etwa 100 T. davon aufgenommen. Bei längerem Sieden wird die Lösung gelatinös. Charakteristisch für sie ist, daß sie sich häufig gelatinös ausscheidet. Heiße Salzsäure fällt aus einer erhitzten Lösung von Euxanthinsäure in starker Kalilauge diese in amorpher, halb flüssiger Form. Die amorphe Form geht nach und nach in die krystallinische über. Amorphe Euxanthinsäure färbt sich mit Jod-Jodkaliumlösung blau, krystallinische bleibt ungefärbt. Konz. Jodlösungen geben eine rotbraune Jodeuxanthinsäure, die eine gelatinöse Verbindung ist und beim Waschen mit Wasser in die blaue übergeht. Chlor, Brom und kalte Salpetersäure wirken substituierend. Sie ist imstande metallische Beizen anzufärben.

Sie bildet zwei Reihen von Salzen $C_{19}H_{17}O_{11}Me$ und $C_{19}H_{16}O_{11}Me_2$. (Das Metall in dieser Formel ist einwertig genommen.)

Derivate: **Euxanthinsaures Ammonium** $NH_4C_{19}H_{17}O_{11}$. Kleine flache, gelbe Nadeln.

Euxanthinsaures Kalium $C_{19}H_{17}O_{11}K + H_2O$. Entsteht beim Auflösen der Säure in Kaliumcarbonat. Leicht löslich in heißem Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 120°. Die wässerige Lösung hat eine rein gelbe Farbe, durch Zusatz von etwas Kalilauge wird sie intensiv bräunlichgelb.

Euxanthinsaures Magnesium $MgC_{19}H_{17}O_{11} + 5 H_2O$. Das Wasser entweicht beim Erhitzen auf 160°. Wird erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Magnesiamixtur als gelbroter, gallertartiger Niederschlag, der beim Stehen in gelbe mikroskopische Krystallnadeln sich verwandelt; kaum löslich in kochendem Wasser.

Euxanthinsaures Barium $Ba(C_{19}H_{17}O_{11})_2 + 9 H_2O$. Bildet sich aus dem Ammoniumsalz[3]) durch Fällen mit Chlorbarium als gelatinöser, gelber Niederschlag. Löslich in kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet es sich wieder gelatinös aus.

Euxanthinsaures Blei $Pb \cdot (C_{19}H_{17}O_{11})_2$. Gelber Niederschlag. Entsteht beim Fällen des Ammoniumsalzes mit Bleinitrat. — $Pb \cdot C_{19}H_{17}O_{11}$. Ein orangegelber gelatinöser Niederschlag wird erhalten durch Fällen einer alkoholischen Euxanthinsäurelösung mit Bleiacetat.

Euxanthinsaures Silber $Ag \cdot C_{19}H_{15}O_{10}$. Fällt man Lösungen von krystallisiertem Kaliumsalz mit Silbernitrat, so erhält man stets die gleiche Silberverbindung, gleichgültig, ob heiß oder kalt gearbeitet wird. Auch mit überschüssigem Silbernitrat bildet sich nur eine Monosilberverbindung. In heißem Wasser ziemlich löslich, beim Erkalten scheidet es sich gelatinös aus, aber auch in kaltem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen auf 100° verliert es nichts am Gewicht.

Dichloreuxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{11}Cl_2$. Entsteht beim Durchleiten von Chlor durch in Wasser suspendierte Euxanthinsäure[4]).

Dibromeuxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{11}Br_2$. Sehr feine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Die Salze sind meist gallertartig. Mit Schwefelsäure behandelt gibt sie Euxanthon.

[1]) v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 2918 [1886]. — Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 388 [1887].
[2]) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 13—15 [1887].
[3]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **38**, 388 [1846].
[4]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **37**, 392 [1846].

Nitroeuxanthinsäure $C_{19}H_{17}(NO_2)O_{11}$. Bildet sich, wenn man Euxanthinsäure 24 Stunden mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,31) in Berührung läßt. Hellgelbe, mikroskopische Blättchen (aus Alkohol), kaum löslich in Wasser und sehr wenig in kochendem Alkohol.

Euxanthinsaures Äthyl $C_{19}H_{15}O_{10} \cdot C_2H_5$. Schmelzp. 198°. Schön gelb gefärbte Krystalle. Etwas löslich in heißem Wasser; beim raschen Erkalten wird die Lösung erst gelatinös, nach kurzer Zeit wird die Ausscheidung aber krystallinisch. Unlöslich in kaltem Bicarbonat. Alkalicarbonate lösen den Ester erst nach einiger Zeit unter Verseifung. Ätzalkalien verseifen rasch, schon in der Kälte; aus den so erhaltenen Lösungen fällen Mineralsäuren die eigentliche Euxanthinsäure. Konz. Schwefelsäure spaltet zu Euxanthon auf. Wasser wirkt in gleicher Weise, jedoch erst unter Druck bei 150—160°.

Euxanthinsaures Methyl $C_{19}H_{15}O_{10} \cdot CH_3$. Schmelzp. 218°. Eigenschaften und Verhalten wie beim Äthylester.

Jodverbindungen der Euxanthinsäureester. Sie entstehen leichter und sind viel beständiger als die Jodeuxanthinsäuren.

Verdünnte Jodlösungen geben blaue[1], konz. rotbraune Jodderivate; beide haben gelatinöse Beschaffenheit.

Die **blauen Verbindungen** bilden sich, wenn man die Ester und etwas Jod in wenig Alkohol löst und Wasser hinzufügt; zu viel Alkohol verhindert die Reaktion.

Mit Bromwasser liefern die Euxanthinsäureester Bromsubstitutionsprodukte.

Tetraacetyleuxanthinsäureester $C_{19}H_{11}O_{10}\begin{smallmatrix}/C_2H_5\\ \backslash(COCH_3)_4\end{smallmatrix}$. Wird erhalten durch längeres Stehenlassen von euxanthinsaurem Äthyl mit überschüssigem Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur und Fällen mit Wasser. Feine weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 216°. Wird von 90proz. Schwefelsäure zu Euxanthin zersetzt.

Benzoylderivat $C_{19}H_{15}O_{10}(COC_6H_5)_5$. Entsteht durch Schütteln von Euxanthinsäure mit 8—10 Mol. Ätznatron in 10proz. Lösung und überschüssigem Benzoylchlorid. Die sich abscheidende braune Substanz wird mehrfach in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt. Schmelzp. 194°. Der Körper konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Beim Zersetzen mit Schwefelsäure entsteht Euxanthon.

Datiscetin. Dimethyl-Tetraoxyxanthon (?).

Mol.-Gewicht 286,08.
Zusammensetzung: 62,9% C, 3,5% H, 33,5% O.

$C_{15}H_{10}O_6$ [2].

O OCH₃ / OCH₃ / OH / CO OH

Vorkommen: In den Blättern[3], Blüten und dünnen Zweigen von Datisca cannabina in Form seines Glykosides, Datiscin.

Darstellung: Das Glucosid Datiscin wird in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; das Datiscetin schlägt sich dann in Form feiner Nädelchen nieder. Darauf wird es zunächst aus Eisessig umkrystallisiert und dann so oft aus verdünntem Alkohol, bis im Zeiselschen Apparat kein Methyljodid mehr entsteht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 268—269°. Blaßgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit fahlgelber Farbe und bläulicher Fluorescenz. Aus Alkohol wird es durch Bleiacetat als tief gelb gefärbter Bleilack gefällt. Fehlingsche Lösung färbt es grünlich, ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reduziert. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Salicylsäure und Phenol.

---

[1]) Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3360 [1900].
[2]) Korczyński u. Marchlewski, Anzeiger d. Akad. Krakau **1906**, 95; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1265.
[3]) Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [2] **3**, 277 [1884].

Derivate: **Tetraacetyldatiscetin** $C_{15}H_6O_6(COCH_3)_4$. Schmelzp. 138°. Weiße Nadeln (aus Äther).

Tetrabenzoyldatiscetin $C_{15}H_6O_6(COC_6H_5)_4$. Entsteht aus Datiscetin mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung. Weiße Nadeln (aus Aceton). Schmelzp. 190—191°. Wenig löslich in Essigsäure, Alkohol und Äther.

Glykosid des Datiscetins, Datiscin.

Mol.-Gewicht 452.
Zusammensetzung: 55,8% C, 5,9% H, 38,9% O.

$$C_{21}H_{24}O_{11} + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Wurzeln, Blättern und dünnen Zweigen von Datisca cannabina[1]).

Darstellung: Getrocknete Datiscawurzeln werden zerkleinert und mit verdünntem Holzgeist oder Alkohol extrahiert. Nach dem Konzentrieren des Alkohols bleibt eine harzige, dunkle Masse zurück. Kochendes Wasser entzieht ihr das Datiscin. Beim Verdunsten des Lösungsmittels fällt es halb krystallisiert und mehr oder weniger gefärbt aus. Zur vollständigen Reinigung wird es mit kleinen Mengen Bleiacetat in wässeriger Lösung behandelt. Das Filtrat von dem gebildeten gelben Niederschlag wird konzentriert und scheidet nun reines Datiscin ab. Nach zweimaliger Wiederholung ist das Glykosid farblos.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. ca. 190°. Seidenartige, zu Gruppen vereinigte Nadeln. Aus Wasser krystallisiert es in glänzenden Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Äther. Von Alkalien, Ammoniak und alkalischen Erden wird es mit tiefgelber Farbe gelöst und durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt. Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt es in Datiscetin und einen Zucker (?). Bei vorsichtigem Trocknen verliert es bei 130° 1 Mol. Krystallwasser. Mit Hefe vergärt es nicht.

Gentisin, Gentiseinmonomethyläther.[2])

Mol.-Gewicht 258,08.
Zusammensetzung: 65,1% C, 3,9% H, 31,0% O.

$$C_{14}H_{10}O_5.$$

O, OCH_3, OH—, CO OH oder O, —OH, CH_3O, CO OH

Vorkommen: In der Enzianwurzel[3]) (Gentiana lutea).

Darstellung: Die mit Wasser mehrere Tage digerierte Wurzel[4]) von Gentiana lutea wird mit Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Extrakt werden durch Waschen mit Wasser die Bitterstoffe und mit Äther Fett und Harz entfernt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es rein in einer Ausbeute von 3—4 g aus 10 kg Wurzel.

Physiologische Eigenschaften: Die Stoffe der Enzianwurzel wirken stark fäulniswidrig. Große Mengen stören die Verdauung. Der Geschmack ist sehr bitter.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, blaßgelbe, seidenglänzende Nadeln, die bis 250° erhitzt werden können; bei höherer Temperatur sublimieren sie teilweise. Unlöslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol und in Äther, leicht löslich in Alkalien mit gold-

---

[1]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 167 [1856]. — Schunck u. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 261 [1893]. — Korczyński u. Marchlewski, Anzeiger d. Akad. Krakau **1906**, 95.

[2]) v. Kostanecki u. Schmidt, Monatshefte f. Chemie **12**, 318 [1891].

[3]) Henry u. Caventon, Journ. de Pharm. et de Chim. **1821**, 178. — Tromsdorff, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **21**, 134 [1837]. — Leconte, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **25**, 200 [1838].

[4]) Baumert, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **62**, 106 [1847].

gelber Farbe. Zeigt mit Natriumamalgam behandelt eine grüne Farbenreaktion. Bei der Kalischmelze[1]) entsteht Phloroglucin und Hydrochinoncarbonsäure. Bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf schmelzendes Gentisin erhält man Chlormethyl. Vermag gebeizte Baumwolle nicht anzufärben.

Derivate: Disazobenzolgentisin $C_{14}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$

$C_6H_5-N=N$ O $N=N-C_6H_5$
$-OCH_3$ (?)
OH CO OH

Entsteht[2]), wenn eine schwach alkalische Lösung von Gentisin mit 2 Mol. Diazobenzolsulfat versetzt wird. Scharlachrote Nadeln. Schmelzp. 251—252°. Färbt gebeizte und ungebeizte Wolle nicht an.

Acetyldisazobenzolgentisin $C_{14}H_6O_6(C_2H_3O)_2(C_6H_5N_2)_2$. Schmelzp. 218—220°. Orangerote Nadeln. Wird beim Kochen mit Alkalien zersetzt.

Gentisein, 1, 3, 7-Trioxyxanthon.

Mol.-Gewicht 244,06.
Zusammensetzung: 63,9% C, 3,3% H, 32,8% O.

$C_{13}H_8O_5$.

O OH
OH CO OH

Bildung: Durch Destillation[3]) von Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin und Essigsäureanhydrid:

OH + OH OH = O OH + $2\,H_2O$
OH COOH OH OH CO OH

Darstellung: Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure[4]) wird Gentisin entmethyliert und man erhält das Gentisein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser. Schmelzp. 315°. Strohgelbe Nädelchen. Liefert mit Natriumamalgam behandelt eine blutrote Färbung. Es besitzt beizenfärbende Eigenschaften. Auf gebeizter Wolle gibt es folgende Färbungen[5]):

auf Tonerde . . . . hellgelb
auf Chrom . . . . grüngelb
auf Zinn . . . . creamfarbig.

---

[1]) Hlasiwetz u. Habermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **175**, 63 [1874]; **180**, 343 [1875].
[2]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 666 [1898].
[3]) v. Kostanecki u. Tambor, Monatshefte f. Chemie **15**, 1 [1894].
[4]) v. Kostanecki, Monatshefte f. Chemie **12**, 205 [1891].
[5]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 1028 [1898].

Farbstoffe aus den Beeren von Rhamnus cathartica.

Rhamnocitrin.[1])

Mol.-Gewicht 246,08.
Zusammensetzung: 63,4% C, 4,0% H, 32,5% O.

$C_{13}H_{10}O_5$.

```
       OH  O   H
        ·  ··  ·
        C  C   C
   HC∕∕ ╲C∕ ╲C∕∕ ╲C · H₂
                          (?)
   HC╲╲ ∕C╲ ∕C╲╲ ∕CH₂
        C   O    ·
        ·        H
        OH
```

Vorkommen: In den Beeren[2]) des gemeinen Wegedorns oder Kreuzdorns, Rhamnus cathartica L.

Darstellung: Der wässerige Auszug[3]) der Beeren wird mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abgedampft. Der Rückstand, in dem neben Rhamnocitrin noch Rhamnolutin (s. dieses) enthalten ist, wird in Alkohol oder Eisessig gelöst unter Zusatz von etwas Tierkohle; es scheidet sich eine blumenkohlartige Masse ab, die aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert wird.

Physiologische Eigenschaften: Die Beeren dienen in der Medizin als Abführmittel. Die Farbstoffe[3]), die in den Beeren enthalten sind, bringen die purgierenden Wirkungen dieser Droge nicht hervor, wahrscheinlich bedingen die leicht zersetzlichen Emodinklykoside diese Eigenschaft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 221—222°. Prachtvolle, goldgelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem und warmem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform. Heißer Alkohol löst zu 0,5%, leichter löslich in Aceton und Eisessig. Alkalien und Ammoniak nehmen es mit goldgelber Farbe und schwacher Fluorescenz auf, mit Säuren wird es wieder gefällt. Konz. Schwefelsäure löst es mit meergrüner, prachtvoller Fluorescenz; noch bei einer Verdünnung 1 : 1 000 000 erkennbar. Salpetersäure löst es mit braunroter Farbe. Alkoholisches Kali bewirkt eine grünliche Fluorescenz, die beim Stehen stärker wird. Eine alkoholische Lösung erzeugt mit Kupferacetat einen gelbbraunen, mit Bleiacetat einen orangefarbigen, in Eisessig löslichen Niederschlag. Mit Barytwasser ist die Fällung schmutziggrün. Eisenchlorid färbt sich tiefgrün. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen reduziert, ammoniakalische Silbernitratlösung erzeugt beim Kochen einen Spiegel. Rhamnocitrin färbt Eisenbeize grünbraun, Tonerdebeize hellgelb.

Derivate: **Triacetylrhamnocitrin** $C_{13}H_7O_3(OC_2H_3O)_3$. Entsteht nach einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Weiße, schwach gelbstichige Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 199—200°.

Rhamnolutin.

Mol.-Gewicht 286,08.
Zusammensetzung: 62,9% C, 3,5% H, 33,5% O.

$C_{15}H_{10}O_6$.

Vorkommen: In den Beeren[3]) des gemeinen Wegedorns, Rhamnus cathartica.

Darstellung: In der alkoholischen, beim Reinigen des Rhamnocitrins (s. dieses) erhaltenen Mutterlauge sind zwei Körper, ein gelber, das Rhamnolutin, und ein orangefarbiger, das Rhamnochrysin, enthalten. Die Mutterlauge wird mit Toluol digeriert, wobei das Rhamnolutin zurückbleibt. Es wird aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert.

[1]) Rhamnocitrin, Rhamnolutin, Rhamnochrysin, Rhamnonigrin sind hier abgehandelt, da ihre Zugehörigkeit zu den Xanthonen oder Flavonen noch nicht festgestellt ist.

[2]) Vogel, Bull. de Pharm. 4, 64. — Hubert, Journ. de Chim. méd. 6, 193 [1838]. — Fleury, Journ. de Pharm. et de Chim. 11, 666 [1900]. — Binswanger, Repertorium f. d. Pharmazie 4, 47 [1850]. — Winkler, Archiv d. Pharmazie 113, 63 [1850].

[3]) Tschirch u. Polacco, Archiv d. Pharmazie 238, 459 [1900].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. über 260°, beginnt zu sintern bei 240°. Kleine, intensiv kanariengelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Benzol und Toluol; wenig löslich in heißem Chloroform und Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Alkalien nehmen mit orangegelber Farbe auf, Säuren fällen daraus gelbe Flocken. Bei Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt sich eine starke meergrüne Fluorescenz, noch bemerkbar in einer Verdünnung von 5 : 5 000 000. Salpetersäure färbt tiefrot, Eisenchlorid schwarzgrün; Kupferacetat gibt einen schmutziggrünen, essigsaures Blei einen orangeroten und Barytwasser einen orangegelben Niederschlag. Fehlingsche Lösung wird stark reduziert; beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Silberspiegel. Es färbt Eisenbeize grünbraun und Alaunbeize kanariengelb. Die Farben sind sehr schön und haltbar.

Derivate: Tetraacetyllutin $C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$. Schmelzp. 182—183°. Seidenglänzende, weiße Nadeln (aus Alkohol).

Rhamnochrysin.

Mol.-Gewicht 280,09.
Zusammensetzung: 55,7% C, 4,2% H, 40,0% O.

$$C_{13}H_{12}O_7.$$

Vorkommen: In sehr geringer Menge in den Beeren des gemeinen Wegedorns, in den alten Beeren jedoch in etwas größerer Menge.

Darstellung: Er ist der zweite Körper neben Rhamnolutin (s. dieses) aus der alkoholischen Mutterlauge des Rhamnocitrins. Unterscheidet sich vom Rhamnolutin durch seine Löslichkeit in Toluol, aus dem er gewonnen und dann aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 225—226°. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Es ist vielleicht ein Oxydationsprodukt des Rhamnocitrins.

β-Rhamnocitrin.

Mol.-Gewicht 246,08.
Zusammensetzung: 63,4% C, 4,0% H, 32,2% O.

$$C_{13}H_{10}O_5.$$

Vorkommen: In den Beeren von Rhamnus cathartica.

Darstellung: Das mit Äther ausgeschüttelte, wässerige Perkolat des Rhamnocitrins (s. dieses) wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, dann mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert, neben Rhamnocitrin scheidet sich rascher und mehr pulverförmig das β-Rhamnocitrin ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. oberhalb 260°. Kleine Krystalle (aus Alkohol unter Zusatz von Wasser). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und in Chloroform, spurenweise löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton. Reduziert Fehlingsche Lösung sehr stark und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Konz. Salpetersäure färbt ihn rot. Fast die gleichen Eigenschaften wie das Rhamnocitrin. β-Rhamnocitrin färbt Beizen noch tiefer und dauerhafter als Rhamnocitrin. Bei der Spaltung mit alkoholischem Kali ist mit Sicherheit Phloroglucin nachgewiesen. Rhamnocitrine sind vielleicht als Glykoside in den Früchten enthalten.

Rhamnonigrin.

Vorkommen: In den Beeren von Rhamnus cathartica [1]).

Darstellung: Die mit Wasser ausgezogenen Beeren werden mit Alkohol gekocht; der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther behandelt, wodurch Fett und Chlorophyll beseitigt werden. Dann wird nacheinander mit Äther, Aceton und Alkohol ausgezogen. Das Rhamnonigrin bleibt schließlich zurück.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Rhamnonigrin gibt beim Kochen mit Salpetersäure Chrysaminsäure, beim Kochen mit alkoholischem Kali Emodin. Die Nigrine

---

[1]) Tschirch u. Polacco, Archiv d. Pharmazie **238**, 459 [1900].

sind Umwandlungsprodukte der primären Glykoside oder ihrer Spaltungsprodukte in unlösliche Verbindungen, die durch die verschiedensten Bestandteile der Droge entstehen können. Ein großer Teil des Emodins und der Emodinverbindungen dürfte bei der Behandlung der Droge, besonders mit Ammoniak, in Nigrine verwandelt werden.

II. Flavone.

Quercitron.

Vorkommen: Der unter dem Namen Quercitron in der Technik gebrauchte Farbstoff ist die Rinde einer Eiche, Quercus tinctoria oder seltener der Quercus digitata oder Quercus trifida. Der färbende Bestandteil ist das Queretin.

Ihre Färbekraft ist bedeutend; sie färbt auf gebeizter Wolle:

auf Tonerde	braungelb
„ Chrom	tiefes Braunorange
„ Eisen	schwarzes Oliv
„ Zinn	glänzendes Orange

Quercetin, 1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavonol.

Mol.-Gewicht 302,08.

Zusammensetzung: 59,6% C, 3,3% H, 37,1% O.

$$C_{15}H_{10}O_7 + H_2O.$$

```
OH    O          /OH
 \/\/\C—<     >—OH
  |  ||C—OH
  \/\/
  |  CO
 OH
```

Vorkommen: Das Quercetin findet sich in der Rinde[1]) von Quercus tinctoria oder Quercus digitata oder trifida in Form des Glucosides Quercitrin. In den Gelbbeeren[2]), in den Beeren des Sanddorns[3]). In den Blüten der Roßkastanie[4]). In den grünen Teilen[5]) von Calluna vulgaris. In der Stammrinde des Apfelbaums[6]). Im Tee[7]). Im Catechu[8]). In den äußeren Zwiebelschalen[9]). Als Glucosid in den Blättern und Blüten von Cheiranthus cheiri[10]) und von Crathaeyus Oxyacantha[10]). In den die Samen von Rumex obtusifolius umgebenden Kelchblättern[11]). In den Blättern von Coriaria myrtifolia[12]). In den Wurzeln von Podophyllum emodi[13]). Im indischen Farbstoff „Asbarg" aus Delphinium zalil[14]). In den Blättern von Ailanthus glandulosa[15]). In den Blättern von Rhus rhodanthema[16]) und Rhus metopium[12]) neben Myricetin. Im Heidekraut[17]). In den Blättern von Hämatoxylon

[1]) Lushing, Dinglers polytechn. Journ. **139**, 131 [1856]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **5**, 72 [1884].

[2]) Bolley, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **125**, 54 [1863].

[3]) Bolley, Jahresberichte d. Chemie **1861**, 709.

[4]) Rochleder, Jahresberichte d. Chemie **1859**, 523.

[5]) Rochleder, Jahresberichte d. Chemie **1866**, 654.

[6]) Rochleder, Jahresberichte d. Chemie **1867**, 731.

[7]) Hlasiwetz, Jahresberichte d. Chemie **1867**, 732.

[8]) Loewe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 127 [1873].

[9]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **69**, 1295 [1896].

[10]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **69**, 1295 [1896]; **74**, 278 [1898].

[11]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 1199 [1897].

[12]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 426 [1900].

[13]) Dunstan u. Henry, Journ. Chem. Soc. **73**, 219 [1898].

[14]) A. G. Perkin u. Pilgrim, Journ. Chem. Soc. **73**, 273 [1898].

[15]) A. G. Perkin u. Wood, Journ. Chem. Soc. **73**, 381 [1898].

[16]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 1017 [1898].

[17]) A. G. Perkin u. Newbury, Journ. Chem. Soc. **75**, 837 [1899].

Campechianum[1]) neben Myricetin und Gallotannin. In den Blättern von Arctostaphylos uva ursi[2]). Als Glykosid Osyritrin in den Blättern von Colpoon compressum[3]), im Gambircatechu[4]) und Accaciacatechu[4]). Als Glykosid Violaquercitrin[5]) in den Blüten des Ackerstiefmütterchens Viola tricolor var. avensis. Als Glykosid Myrticolorin[5]) in den Blättern von Eucalyptus macrorhyncha. Im Butin[6]). In den Blüten des Weißdorns[7]). In Prunus spinosa[8]) neben Kämpferol und Trifolia repens. In den Blüten von Hibiscus sabdariffa[9]) neben Gossypetin und Hibiscetin. In den Blüten von Thespasia lampas[9]) neben Protocatechusäure. Als Glucosid Quercimeritrin[10]) in den Baumwollblüten.

Bildung: 2′-Oxy-4′, 6′, 3, 4-tetramethoxychalkon[11]) wird in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure 24 Stunden erhitzt, hierbei entsteht 1, 3, 3′, 4-Tetramethoxyflavanon

$$CH_3O-\text{—}OH,\ -CO-CH=CH-\text{—}OCH_3,\ OCH_3,\ OCH_3 \rightarrow CH_3O-(O)\ CH-\ (CH_2)\ CO,\ OCH_3;\ OCH_3,\ -OCH_3$$

Dieses von unangegriffenem Chalkon getrennt, bildet, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 159—160°. Wird das Flavanon in siedender, alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und starker Salzsäure versetzt, so bildet sich das Isonitroso-1, 3, 3′, 4′-tetramethoxyflavanon, das durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt wird. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 183° (unter Zersetzung). Löst man das Isonitrosoflavanon in Eisessig auf, setzt 10% Schwefelsäure hinzu und kocht einige Zeit, so entsteht unter Abspaltung von Hydroxylamin 1, 3, 3′, 4′-Tetramethoxyflavonol

$$CH_3O-(O)\ C-\ (C\cdot OH)\ CO,\ OCH_3;\ OCH_3,\ -OCH_3$$

Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 197—198°. Durch anhaltendes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure wird das Flavonol entmethyliert und geht über in 1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavonol, welches alle Eigenschaften des natürlichen Quercetins[12]) besitzt.

Darstellung: Zerkleinerte Quercitronrinde wird mit Kochsalzlösung gewaschen und darauf mit verdünntem Ammoniak in der Kälte ausgezogen. Der Auszug wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und gekocht. Das gefällte Quercetin wird noch warm filtriert. Aus reinem Quercitrin wird das Quercetin durch mehrstündiges Kochen der wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Citronengelbes, krystallinisches Pulver. In kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem etwas löslich, leicht in kochendem (in 18,2 T. siedendem, in 229,2 T. kaltem) Alkohol und in Eisessig; schwer löslich in Äther. Bei 120° wird es wasserfrei; bei raschem Erhitzen schmilzt es nicht über 250°, bei höherer Temperatur sublimiert es teilweise. Leicht löslich in Ammoniak und wässerigen Alkalien mit goldgelber Farbe,

---

1) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 426 [1900].
2) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 424 [1900].
3) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 1131 [1897].
4) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 1135 [1897].
5) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 477 [1902].
6) Stein, Journ. f. prakt. Chemie **58**, 399 [1851]; **85**, 351 [1858]; **88**, 280 [1861].
7) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **71**, 1134 [1897].
8) A. G. Perkin u. Phipps, Journ. Chem. Soc. **85**, 56 [1904].
9) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **95**, 1855 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 288.
10) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **95**, 2181 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 665.
11) v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 793 [1904].
12) v. Kostanecki, Lampe u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1402 [1904].

die ammoniakalische Lösung wird an der Luft dunkel. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, beim Erwärmen dunkelrot. Bleiacetat erzeugt eine ziegelrote Fällung. Gold- und Silber- sowie Fehlingsche Lösung werden in der Hitze leicht reduziert. Läßt man eine ammoniakalische Lösung längere Zeit an der Luft stehen oder erhitzt sie auf 145—150° während 12 Stunden, so bildet sich eine braune, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Äther, Salzsäure und Ammoniak lösliche Masse von unbekannter Zusammensetzung, welche „Quercetinamid" genannt wurde[1]). Bei der Kalischmelze zerfällt es zunächst in 1. Phloroglucin, 2. Quercetinsäure, 3. Paradatiscetin. Bei weiterer Einwirkung bildet sich 4. Quercimerinsäure und schließlich beim Schmelzen bis zur starken Wasserstoffentwicklung 5. Protocatechusäure[2]). Als Endprodukte sind demnach Phloroglucin und Protocatechusäure anzusehen[3]): dieselben entstehen auch beim Kochen von Quercetin mit alkoholischer Kalilauge[4]). Es absorbiert in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff[5]). Auf gebeizter Wolle erzeugt reines Quercetin folgende Färbungen:

auf Tonerdebeize	braungelbes Orange
„ Chrombeize	Rotbraun
„ Zinnbeize	glänzendes Orange
„ Eisenbeize	Grünschwarz

Derivate: Quercetinsäure[6]) $C_{15}H_{10}O_7 + 3\ H_2O$. Schwache Säure, feine, seidenglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Reduziert Silberlösung. Eisenchlorid färbt dunkelblau. Die alkalische Lösung nimmt an der Luft eine prachtvolle Purpurfarbe an. Die Kalischmelze liefert nur Protocatechusäure. Verbindet sich mit Harnstoff. Die Säure ist später nicht wieder erhalten worden[7]).

Quercimerinsäure[6]) $C_8H_6O_5 + H_2O$. Körner oder kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Reduziert Silber- und alkalische Kupferlösungen. Wird durch Bleizucker gefällt. Ist ebenfalls später nicht wieder erhalten[6]).

Paradatiscetin[8]) $C_{15}H_{10}O_6$. Gelbliche Nadeln, leicht löslich mit saurer Reaktion in verdünntem Alkohol, schwieriger in Äther und fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt, durch Kali gelb und an der Luft grün. Reduziert in der Wärme Silber- und Fehlingsche Lösung. Liefert bei der Kalischmelze nur Phloroglucin.

Quercetinsulfat[9]) $C_{15}H_{10}O_7 \cdot H_2SO_4$. Erhält man beim Versetzen einer heißgesättigten Lösung von Quercetin in Eisessig mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln ab. Beim Behandeln mit Wasser wird sie quantitativ in Quercetin und Schwefelsäure zerlegt; teilweise tritt diese Zersetzung auch schon beim Stehen an feuchter Luft ein.

Quercetinhydrobromid $C_{15}H_{10}O_7HBr$. Orangegelbe Nadeln, die erhalten werden durch Hinzufügen von rauchender Bromwasserstoffsäure zu einer kochenden, essigsauren Lösung von Quercetin. Durch Wasser leicht zersetzbar.

Quercetinhydrochlorid und **-jodid** werden auf dieselbe Weise dargestellt.

Tetramethylquercetin[10]) $C_{15}H_6O_3(OCH_3)_4$. Aus Quercetin mit Jodmethyl und Kali in alkoholischer Lösung. Lange, goldglänzende Nadeln. Schmelzp. 156—157°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetraäthylquercetin $C_{15}H_6O_3(OC_2H_5)_4$. Lange, gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln. Schmelzp. 120—122°.

Pentaacetylquercetin $C_{15}H_5O_2(OCOCH_3)_5$. Glänzende, farblose Nadeln, schwer in Alkohol löslich. Schmelzp. 189—191°.

[1]) Schützenberger u. Paraf, Zeitschr. f. Chemie **1862**, 41.
[2]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Jahresberichte d. Chemie **1864**, 560.
[3]) Hertzig, Monatshefte f. Chemie **15**, 696 [1884].
[4]) Hertzig, Monatshefte f. Chemie **6**, 863 [1885].
[5]) Hertzig, Monatshefte f. Chemie **15**, 696; [1894]; **6**, 873 [1885].
[6]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie **112**, 102 [1859].
[7]) Hertzig, Monatshefte f. Chemie **15**, 697 [1844].
[8]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Jahresberichte d. Chemie **1864**, 563.
[9]) A. G. Perkin u. Pate, Journ. Chem. Soc. **67**, 647 [1895].
[10]) Hertzig, Monatshefte f. Chemie **9**, 541 [1887].

Monoacetyltetraäthylquercetin $C_{15}H_5O_2(OC_2H_5)_4(OC_2H_3O)$. Entsteht durch Acetylieren von Äthylquercetin, krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen, glänzenden Nadeln. Schmelzp. 151—153°.

Quercetinkalium $C_{15}H_9O_7K$. Aus alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat. Orangegelbe, prismatische Nadeln, unlöslich in heißem Wasser; durch verdünnte Essigsäure werden sie nur sehr langsam zersetzt.

Quercetinnatrium $C_{15}H_9O_7Na$.

Tribromquercetin (?) oder **Dibromquercetin** $C_{15}H_8Br_2O_7$. Entsteht bei Zusatz von Brom zu überschüssigem, in Eisessig fein verteilten Quercetin, wird durch Umkrystallisieren aus abs. Alkohol rein erhalten. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 235—236°.

Glykoside des Quercetins.

Quercitrin.

Mol.-Gewicht 466,17.
Zusammensetzung: 54,1% C, 4,7% H, 41,2% O.

$$C_{21}H_{22}O_{12} + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: In der Quercitrinrinde[1]). In den Blättern der Roßkastanie[2]). Im Hopfen[3]). In den Blättern von Fraxinus excelsior[4]). Im Tee.

Darstellung: Die zerkleinerte Quercitrinrinde[5]) wird 6 Stunden lang mit der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol von 85% ausgekocht. Aus dem Filtrat wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert, worauf nach Zusatz von nicht zu wenig Eisessig mit alkoholischer Bleiacetatlösung (Überschuß zu vermeiden) die Verunreinigungen ausgefällt werden. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Trockne eingedampft, das rückständige Quercitrin in Alkohol aufgenommen, mit Wasser gefällt und aus kochendem Wasser vier- bis fünfmal umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Das Quercitrin hat einen schwach bitteren Geschmack.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelbgefärbte, silberglänzende Nädelchen oder Plättchen. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, Alkohol und heißem Eisessig; unlöslich in Äther. Hält nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure $3\,H_2O$, bei 100° $1\,H_2O$, der letzte Rest von Wasser entweicht bei längerem Erhitzen auf 125—130°. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 168°. Leicht löslich in verdünnten Alkalien, gibt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgelbe Färbung. Bleiessig fällt es fast vollständig, der gelbe Niederschlag löst sich leicht in Essigsäure. Reduziert leicht Silberlösung, aber nur schwer Fehlingsche Lösung. Das Färbevermögen des Quercitrins ist nur gering. Tonerdebeizen werden hellgelb gefärbt. Die Spaltung des Quercitrins durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren vollzieht sich folgendermaßen:

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Isodulcitrhamnose}}{C_6H_{14}O_6}$$

Derivate: Kaliumsalz des Quercitrins: Als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Ätzkali und Quercitrin.

Dibromquercitrin $C_{21}H_{20}Br_2O_{12}$. Aus Quercitrin und überschüssigem Brom bei Gegenwart von Essigsäure dargestellt. Hellgelbe, krystallinische Masse. Verhältnismäßig leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Isodulcit und Dibromquercetin.

---

[1]) Bolley, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **37**, 101 [1841]; **105**, 57 [1858]. — Rigand, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **90**, 283 [1854].

[2]) Rochleder, Jahresberichte d. Chemie **1859**, 522.

[3]) Wagner, Jahresberichte d. Chemie **1859**, 585.

[4]) Gintl, Jahresberichte d. Chemie **1868**, 801.

[5]) Zwenger u. Dronke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. I, 267 [1861]. — Liebermann u. Hamburger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1179 [1879].

Rutin.

Mol.-Gewicht 612,25.
Zusammensetzung: 52,9% C, 5,2% H, 41,9% O.

$$C_{27}H_{32}O_{16} + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Blättern der Gartenraute[1]). In den chinesischen Gelbbeeren[2]), die hauptsächlich aus den getrockneten, unentwickelten Blütenknospen der Sophora japonica L. bestehen. In den Kappern[3]) (Blütenknospen von Capparis spinosa). In den Blättern des gewöhnlichen Buchweizens[4]). (Polygonum fagopyrum.)

Darstellung: Die genannten Pflanzen bzw. Drogen werden mit Wasser ausgekocht, aus dem kolierten Filtrat krystallisieren beim Erkalten gelbe Nadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden sie gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. oberhalb 190°. Hellgelbe, schwach seideglänzende Nadeln. Enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 130° entweichen. Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol; unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Löslich in Alkalien. Wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Fehlingsche Lösung wird nicht, ammoniakalische Silberlösung leicht reduziert. Wird in alkoholischer Lösung von Bleizucker gefällt, in wässeriger Lösung entsteht nur mit überschüssigem Bleiacetat ein orangegelber Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Quercetin und Rhamnose:

$$C_{27}H_{32}O_{16} + 3\,H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2\,C_6H_{14}O_6.$$

Wird von Emulsin nicht angegriffen.

Derivate: **Kaliumsalz** $KC_{27}H_{31}O_{16}$. Aus alkoholischer Lösung von Rutin und Kaliumacetat. Hellgelbes, hygroskopisches Pulver. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kaltem Wasser.

Osyritrin, Violaquercetin, Myrticolorin.

Mol.-Gewicht 608,22.
Zusammensetzung: 53,3% C, 4,6% H, 42,1% O.

$$C_{27}H_{28}O_{16} \cdot H_2O.$$

Vorkommen: In den Blättern von Colpoon compressum[5]) (Cap. Sumach). In den Blüten des Ackerstiefmütterchens[6]) (Viola tricolor var. avensis). In den Blättern von Eucalyptus macrorhyncha[7]).

Darstellung: Das Rohprodunkt der Drogen wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, darauf zur Befreiung von Fett, Chlorophyll, Wachs usw. im Soxhlet mit Äther extrahiert und in kochendem Alkohol aufgenommen (zur Trennung von anorganischen Salzen). Der Alkohol wird größtenteils verjagt und der Rückstand in Wasser gegossen. Das nach einiger Zeit sich ausscheidende Produkt wird mehrfach aus verdünntem Alkohol und Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 180—185°. Mehrere Wochen über Schwefelsäure getrocknet, hat es 1 Mol. Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{28}O_{16} \cdot H_2O$. An der Luft nimmt es noch rasch 2 Mol. Wasser auf, die es erst vollständig beim Erwärmen auf 160° verliert und hat dann die Formel $C_{27}H_{28}O_{16}$. In ganz trocknem Zustande ist es sehr hygroskopisch. Aus Wasser umkrystallisiert besitzt es 3 Mol. Krystallwasser. Fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol; löslich in verdünnten Alkalien mit orangegelber Farbe. Gibt mit Ferrichlorid in wässeriger Lösung dunkelgrüne Färbung, mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag. Gibt mit

[1]) Weiß, Chem. Centralbl. **1842**, 903.
[2]) Stein, Journ. f. prakt. Chemie **58**, 399 [1851]; **85**, 351 [1858]; **88**, 280 [1861].
[3]) Rochleder u. Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **82**, 197 [1852].
[4]) Schunk, Manchester Memoirs, 2. Serie **15**, 122 [1858].
[5]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 1131 [1897].
[6]) Mandelin, Jahresberichte d. Chemie **1883**, 1369. — A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 478, 479 [1902].
[7]) Smith, Journ. Chem. Soc. **73**, 497 [1898].

Pottasche auf 180—210° erhitzt Protocatechusäure und Phloroglucin. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Quercetin und Glykose gespalten:

$$C_{27}H_{28}O_{16} + 3\,H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2\,C_6H_{12}O_6 .$$

Derivate: Kaliumsalz $KC_{27}H_{27}O_{16}$. Entsteht durch Kaliumacetat in Alkohol. Gelbes Pulver[1]). Löslich in kaltem Wasser, wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Quercimeritrin.

Mol.-Gewicht 464.
Zusammensetzung: 54,3% C, 4,3% H, 41,4% O.

$$C_{21}H_{20}O_{12} .$$

Vorkommen: In den Baumwollblüten[2]) Gossypium Herbaceum neben Gossypitrin und Isoquercitrin.

Darstellung: Die Baumwollblüten werden mit Alkohol extrahiert und die Lösung zur Trockne eingedampft. Der orangebraune Niederschlag, der wohl hauptsächlich Kaliumsalze der Glykoside enthält, wird in Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mit Bleiacetat versetzt, wodurch ein roter Niederschlag ausgefällt wird, der bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff ein aus heißem Wasser als gelbes Krystallpulver sich abscheidendes Gemisch zweier Glykoside liefert, aus dem sich nach einer Reihe von Krystallisationen aus Methylalkohol und Wasser und zuletzt aus Pyridin und Wasser das Quercimeritrin isolieren läßt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Tafeln (aus wässerigem Pyridin). Schmelzp. 247—249°. Krystallisiert mit 3 Mol. Wasser. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die alkalische Lösung ist tiefgelb; gibt mit Eisenchlorid eine olivengrüne Färbung. Ist nur relativ schwer zu hydrolysieren. Beim zweistündigen Kochen mit 4 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser zerfällt es in Quercetin und d-Glucose. Färbt gebeizte Wolle mit fast denselben Nuancen wie Quercetin (s. dieses).

Derivate: Acetylquercimeritrin $C_{21}H_{12}O_{12}(C_2H_3O_8)$. Entsteht aus Quercimeritrin bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid. — Nadeln (aus einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure). Schmelzp. 214—216°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Isoquercitrin.[2])

Mol.-Gewicht 464.
Zusammensetzung: 54,3% C, 4,3% H, 41,4% O.

$$C_{21}H_{20}O_{12} .$$

Vorkommmen: Neben Quercimeritrin (s. oben) in den Baumwollblüten.

Darstellung: Aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat des rohen Kaliumsalzes des Quercimeritrins fällt Bleiacetat noch eine weitere Menge des roten Niederschlages (s. oben); in dem siedenden Filtrat desselben ruft basisches Bleiacetat einen gelben Niederschlag hervor, der bei dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff das Glucosid Isoquercitrin liefert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche Nadeln (aus Pyridin + Wasser). Schmelzp. 217—219°. Wenig löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die alkalische Lösung ist tiefgelb; gibt mit Eisenchlorid eine tief olivengrüne Färbung. Liefert bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure Quercetin. Nach den färberischen Eigenschaften steht der Zuckerrest in 3′—4′ oder 3-Stellung des Quercetins.

Farbstoffe der Gelbbeeren.

Die Gelbbeeren[3]) werden fast ausschließlich zum Färben und Bedrucken von Baumwolle benutzt; speziell für Dampfgelb, Orange und Oliv, sowie zum Nuancieren anderer Dampffarben. Das Gelb widersteht, besonders als bräunlichgelber Chromlack, den Seifen und Chloren in hohem Maße. Besonders schön und lebhaft gelb ist der Zinnoxydlack, auch der Tonerdelack findet Verwendung.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 440 [1899].
[2]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **95**, 2181 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 665.
[3]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe **1**, 43 [1900].

Zum Färben und Drucken der Wolle werden die Kreuzbeeren noch selten gebraucht. Neben Kaliumbichromat, das gute, rötlichbraune Töne gibt, werden hier ebenfalls die Tonerde und Zinnsalzbeizen benutzt. Auf Kupfersulfat wird ein Oliv erzeugt, das am Lichte immer grüner wird und dann nur die lichtechtesten Farben bildet.

Rhamnetin, Quercetinmonomethyläther.

Mol.-Gewicht 316,09.

Zusammensetzung: 60,7% C, 3,8% H, 35,4% O.

$$C_{16}H_{12}O_7 = C_{15} \cdot H_9 \cdot O_6 \cdot (OCH_3).$$

```
             O          /OH
CH3O—/\/\C—<    >—OH
     |  |  |
     \/\/C—OH
     |   CO
     OH
```

Vorkommen: In den Gelbbeeren, Kreuzbeeren, Persischen Beeren, Avignonkörnern; dieses sind die getrockneten Beeren verschiedener Rhamnusarten, so aus Rhamnus cathartica[1]), dem gemeinen Wegedorn, Rhamnus tinctoria[2]), Rhamnus saxatilis usw. Und zwar tritt es in Form eines Glucosids, des Xanthorhamnins (siehe unten), auf.

Darstellung: 100 g Xanthorhamnin[3]) werden in 700 g Wasser gelöst und mit 30 g konz. Schwefelsäure, gelöst in 60 g Wasser, im kochenden Wasserbade 1—2 Stunden erwärmt, wobei der in Wasser sehr schwer lösliche Farbstoff ausfällt. Gewinnung[4]) aus den Gelbbeeren direkt: Die Beeren werden mit Alkohol ausgekocht. Die nach dem Abdestillieren derselben erhaltenen Glykoside werden in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen Farbstoffe werden mit Alkohol ausgekocht, bis dieser fast gar nichts mehr aufnimmt, filtriert und getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Intensiv citronengelbes Pulver; sehr schwer in kochendem Wasser, dagegen leicht löslich in heißem Phenol, aus dem es auch umkrystallisiert werden kann. Es ist mit gelber Farbe löslich in Alkalien und Ammoniak und beim Erwärmen in Alkalicarbonaten. Kupferacetat, Kalk- und Barytwasser geben in der alkoholischen Lösung Fällungen, ebenso Eisenchlorid. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme, Silbernitrat schon in der Kälte reduziert. Wird von Jodwasserstoff in Jodmethyl und Quercetin zerlegt[5]). Bei der Kalischmelze sowohl als auch beim Kochen mit Natriumamalgam zerfällt es in Phloroglucin und Protocatechusäure[6]). Es gibt auf gebeizter Wolle folgende Färbungen[7]):

auf Chrom . . . . Rotbraun
„ Tonerde . . . . Braunorange
„ Zinn. . . . . kräftiges Orange
„ Eisen . . . . tiefes Oliv

Derivate: Rhamnetinsulfat $C_{16}H_{12}O_7 \cdot H_2SO_4$. Orangefarbene, prismatische Nadeln. Werden erhalten beim Eintragen von überschüssiger Schwefelsäure in ein kochendes Gemisch aus Rhamnetin und Eisessig[8]).

Tetraacetylrhamnetin[9]) $C_{16}H_8O_7(COCH_3)_4$. Weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmelzpunkt 183—185°.

Tetrapropionylrhamnetin $C_{16}H_8O_7(COC_2H_5)_4$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 158—162°.

Tetrabenzoylrhamnetin $C_{16}H_8O_7(COC_6H_5)_4$. Seidenglänzende Nädelchen. Schmelzp. 210—212°.

Dibromrhamnetin $C_{16}H_{10}O_7Br_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

---

1) Fleury, Journ. f. prakt. Chemie **26**, 226 [1882].

2) Kane, Phil. Mag. **23**, 3 [1887]; Journ. f. prakt. Chemie **29**, 481 [1884]. — Gelatty, Edinb. New phil. Journ. **7**, 252 [1858]; Jahresberichte d. Chemie **1858**, 474.

3) Liebermann u. Hörmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **146**, 313 [1868].

4) Hertzig, Monatshefte f. Chemie **9**, 549 [1888].

5) Hertzig, Monatshefte f. Chemie **9**, 560 [1888].

6) Smorawski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1595 [1879].

7) A. G. Perkin u. Wilkinson, Journ. Chem. Soc. **81**, 589 [1902].

8) Perkin u. Pate, Journ. Chem. Soc. **67**, 647 [1895].

9) Liebermann u. Hörmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 299 [1879].

Xanthoramnin.

Mol.-Gewicht 480,19.
Zusammensetzung: 55,0% C. 5,0% H. 40,0% O.

$$C_{22}H_{24}O_{12}.$$

Vorkommen: Als Glucosid in den Gelbbeeren.

Darstellung: Gröblich zerstoßene Gelbbeeren[1]) werden mit 85 proz. Alkohol 10 Stunden lang ausgekocht, der alkoholische Auszug (der Rückstand wird auf der Filterpresse vollends ausgepreßt) wird sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden hat sich braunes, unreines Glykosid ausgeschieden; in dem davon abgegossenen Alkohol setzen sich dann bei längerem Stehen gelbe, krystallinische Massen ab, es wird davon abfiltriert; aus dem Filtrat krystallisieren beim Stehen weitere Mengen Glykosid. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Physiologische Eigenschaften: Es ist geruch- und geschmacklos.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Xanthorhamnin krystallisiert aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nädelchen, die, wie es scheint, Krystallalkohol (2 Mol.) enthalten, indem sie beim Trocknen bei 120—130° 7,7% vom Gewichte verlieren. Die Farbe des getrockneten Präparates ist citronengelb. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. In Äther, Benzol und Chloroform unlöslich. Von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen; die ammoniakalische Lösung liefert mit Bleiacetat ein orangefarbiges Bleisalz. Silbernitrat gibt beim Erwärmen rasch einen Spiegel; Eisenchlorid färbt braun und Fehlingsche Lösung wird reduziert. Die Spaltung des Glykosides in Rhamnoseisodulcit, Rhamnetin und Galaktose[2]) erfolgt beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Es färbt gebeizte Wolle nur sehr schwach.

Derivate: **Acetylxanthoramnin.** Schmelzp. bei 140°. Aus Xanthorhamnin und Essigsäureanhydrid. Krystallisiert schwer; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Rhamnazin = Dimethylquercetin[3]) oder Monomethylrhamnetin.

Mol.-Gewicht 330,11.
Zusammensetzung: 61,8% C, 4,2% H, 33,9% O.

$$C_{17}H_{14}O_7 = C_{15}H_8O_5(OCH_3)_2.$$

```
                 O          /OCH3
CH3O—/\/\C—<     >—OH
      |  |  |C—OH
      \/\/
       |  CO
      OH
```

Vorkommen: Als Glucosid in den Gelbbeeren und in dem rohen Rhamnetin[4]) des Handels.

Darstellung: Beim Erwärmen des kalt bereiteten wässerigen Extraktes der Gelbbeeren auf 35° fällt es aus. Technisches Rhamnetin wird mit der 10fachen Menge Toluol 6 Stunden lang ausgekocht, beim Erkalten des Toluolfiltrates fallen dann braune Nadeln aus, welche durch Umkrystallisieren aus Eisessig und später aus Toluol gereinigt werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 214—215°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in kochendem Toluol und in Eisessig. Krystallisiert aus letzterem in gelben Nadeln mit 1 Mol. Krystalleisessig. Es löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe, ebenso gefärbt sind das Kalk-, Baryt- und Bleisalz. Jodwasserstoffsäure spaltet

[1]) Liebermann u. Hörmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **196**, 307 [1879].
[2]) Votoček u. Frie, Chem. Centralbl. **1900**, II, 1180.
[3]) A. G. Perkin u. Martin, Journ. Chem. Soc. **71**, 818 [1897].
[4]) A. G. Perkin u. Geldard, Journ. Chem. Soc. **67**, 497 [1895].

es in 2 Mol. Jodmethyl und Quercetin. Das Färbevermögen des Rhamnazins ist sehr gering: es färbt auf gebeizter Wolle:

auf Chrom	goldgelb
„ Tonerde	orangegelb
„ Zinn	citronengelb
„ Eisen	olivbraun

Bei der Kalischmelze liefert es bei 200° Protocatechusäure und Phloroglucin, durch dreitägiges Kochen mit alkoholischem Kali werden Vanillinsäure, Vanillin und ein nicht krystallisierendes Phloroglucinderivat gebildet. Die gleichen Produkte (außer Vanillin) entstehen auch, wenn eine alkalische Rhamnazinlösung durch den Luftsauerstoff oxydiert wird.

Derivate: **Rhamnazinsulfat**[1]) $C_{17}H_{14}O_7 \cdot H_2SO_4$. Weiße, glitzernde Nadeln, sehr leicht zersetzlich.

Triacetylrhamnazin $C_{17}H_{11}O_7(COCH_3)_3$. Erhalten durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Glänzende Nadeln. Schmelzp. 154—155°.

Tribenzoylrhamnazin $C_{17}H_{11}O_7(COC_6H_5)_3$. Nädelchen. Schmelzp. 204—205°.

Dibromrhamnazin $C_{17}H_{12}O_7Br_2$. Schwach gelbe Nadeln, zersetzen sich bei 250°. Durch Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendiertes Rhamnazin oder bei 100° auf eine Schwefelkohlenstoffsuspension desselben dargestellt.

Disazobenzolphloroglucinmonomethyläther

OH
—N=N—C_6H_5
CH_3O— —OH
N=N—C_6H_5

entsteht, wenn man die bei der Aufspaltung mittels Durchleiten eines Luftstromes durch eine alkalische Lösung des Rhamnazins sich bildenden Phenole mit Diazoniumsulfat bei Gegenwart von Natriumcarbonat kuppelt.

Asbarg.

Vorkommen: Das unter dem Namen Asbarg in der Technik zur Verwendung kommende Färbematerial sind die getrockneten Blüten und Blütenstengel von Delphinium zalil, eines perenierenden, besonders in Afghanistan wachsenden Krautes. Sein Färbevermögen ist gering, es färbt gebeizte Wolle wie folgt an:

auf Tonerde	goldgelb
„ Chrom	braunes Orange
„ Eisen	braunes Oliv
„ Zinn	glänzendes Orange

Physiologische Eigenschaften: Die Blüten sind ein Fiebermittel.

Isorhamnetin.

Mol.-Gewicht 316,09.
Zusammensetzung: 60,7% C, 3,8% H, 35,4% O.

$C_{16}H_{12}O_7$.

O /OCH_3
OH— C— —OH
C—OH
CO
OH

Vorkommen: In den getrockneten Blüten und Blütenstengeln von Delphinium zalil, die als „Asbarg“[2]) in den Handel kommen. In den Blüten des Goldlackes (Cheiranthus cheiri)[3]) als Glykosid.

[1]) Perkin u. Pate, Journ. Chem. Soc. **67**, 651 [1895].
[2]) Perkin u. Pilgrim, Journ. Chem. Soc. **73**, 267 [1898].
[3]) Perkin und Hummel, Journ. Chem. Soc. **69**, 1569 [1896].

Darstellung: Der Asbarg wird mit 10 Gewichtsteilen kochenden Wassers ausgezogen, die Flüssigkeit koliert und mit etwas Schwefelsäure zur Zersetzung der Glykoside 15 Minuten lang gekocht. Der gebildete gelbe Niederschlag wird filtriert, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht, wobei Calciumsulfat zurückbleibt und die Farbstoffe in Lösung gehen. Die bis auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung wird in viel Äther gegossen, die Mischung mit Wasser gewaschen und dann mit verdünntem Alkali geschüttelt, wobei nur ein Wachs im Äther gelöst bleibt. Nach dem Ansäuern der Flüssigkeit werden die Farbstoffe in gelben Flocken gefällt. Um sie von Verunreinigungen zu trennen wird Natriumbicarbonat hinzugefügt und mit Äther ausgeschüttelt, der nur die Farbstoffe löst. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Gemenge wird durch Alkohol in einen leicht, Quercetin, und einen schwer löslichen, Isorhamnetin, Körper geschieden. Der in Alkohol schwer lösliche Körper wird in das Acetylderivat verwandelt und dieses verseift. Der Farbstoff wird aus Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, gelbe Nadeln, in Alkohol und Eisessig schwer löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung und mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag. Mit Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäure geht er keine Verbindungen ein. Bei der Kalischmelze entsteht Protocatechusäure und Phloroglucin. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff entsteht Jodmethyl und Quercetin. Färbeeigenschaften auf gebeizter Wolle:

Tonerde	citronengelb
Zinn	orangegelb
Chrom	orangebraun
Eisen	schwaches Braunolive.

Oxydation des Isorhamnetins: Leitet man in eine alkalische Lösung von Isorhamnetin so lange Luft, bis mit Säuren kein Niederschlag mehr entsteht, so bilden sich Vanillinsäure und Phloroglucin.

Derivate: Tetraacetylisorhamnetin $C_{16}H_8O_7(C_2H_3O)_4$. Glänzende, farblose Nadeln. Schmelzp. 195—196°. Entsteht bei der Behandlung von Isorhamnetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Tetramethylquercetin. Wird gebildet, wenn das Isorhamnetin mit 4 Mol. Kali und einem Überschuß von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gekocht wird.

Myricetin, Oxyquercetin, 1, 3, 3′, 4′, 5′-Hexaoxyflavon.

Mol.-Gewicht 318,08.

Zusammensetzung: 56,6% C, 3,1% H, 40,3% O.

$$C_{15}H_{10}O_8.$$

```
           O           OH
OH— /\/\ C—<    >—OH
   |    |  ||          
    \/\/ C—OH   \OH
     |   CO
     OH
```

Vorkommen: In der Rinde von Myrica nagi[1]). In den Blättern von Rhus coriaria, cotinus („venetianischer Sumach") und metopium[2]). In den Gallen von Pistacia lentiscus. In Myrica Gale[3]). In den Blättern des Blauholzes[4]), Haematoxylon campechianum. In den Blättern der Bärentraube, Arctostaphylos uva ursi[5]).

Darstellung: Ein Kilo zerriebene Rinde von Myrica nagi wird mit 10 l Wasser 6 Stunden lang ausgekocht. Vom Rückstande wird abfiltriert und dieser noch einmal so behandelt. Die vereinigten Filtrate werden heiß mit einer Lösung von 60 g Bleiacetat versetzt, wodurch zunächst nur die Gerbstoffe als gelblichweißer Niederschlag ausgefällt werden. Von diesem Bleisalz wird abfiltriert, in die Flüssigkeit wird nun noch so viel Bleiacetatlösung gegeben,

[1]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **69**, 1287 [1896].
[2]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **77**, 427 [1900].
[3]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **77**, 429 [1900].
[4]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **77**, 426 [1900].
[5]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **77**, 424 [1900].

bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Der Bleilack des Farbstoffes wird durch kochende verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die braune Flüssigkeit durch Dekantieren vom Bleisulfat getrennt und mit Äther ausgezogen. Der gelbe krystallinische Ätherabdampf wird in wenig Alkohol gelöst, zu der Lösung wird kochendes Wasser gegeben, beim Abkühlen krystallisiert der Farbstoff aus. Viel einfacher stellt man den Farbstoff[1]) dar, indem man den Extrakt von Myrica nagi mit der 10fachen Menge Wasser auskocht, die erkaltete Flüssigkeit abdekantiert und den Rückstand noch zweimal in derselben Weise behandelt. Nach dem Trocknen auf porösem Ton wird der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, das Dekokt filtriert und verdunstet bis zur Krystallisation. Die Krystalle werden abgesogen (das Filtrat enthält das Glykosid Myricitrin, s. unten) und nun mit immer verdünnterem Alkohol gewaschen, bis die Waschwässer fast farblos ablaufen. Zur Reinigung wird die Substanz in das Acetylderivat übergeführt und verseift.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das ganz reine, lufttrockne Myricetin (aus verdünntem Alkohol) enthält 1 Mol. Krystallwasser: $C_{15}H_{10}O_8 \cdot H_2O$, bei 160° entweicht dieses. Der reine trockne Farbstoff schmilzt bei 355—360° (vermutlich bei 357°). Hellgelbe, glänzend aussehende Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Eisessig und Chloroform. Mit verdünnter Kalilauge entsteht zunächst eine Grünfärbung, beim Stehen der Lösung an der Luft geht die Farbe allmählich durch Blau in Violett über. Ammoniak bewirkt ein ähnliches Verhalten. In konz. Schwefelsäure löst es sich unverändert auf. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunschwarz gefärbt. Mit Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelsäure verbindet es sich zu krystallisierenden Körpern. Färbevermögen auf gebeizter Wolle:

auf Chrom . . . . rotbraun
„ Tonerde . . . . braunorange
„ Zinn. . . . . kräftiges Orangerot
„ Eisen . . . . olivschwarz

Bei der Kalischmelze entstehen Phloroglucin und Gallussäure:

O H | O_2H | OH
OH— | C— | —OH + 3 H_2O =
OH
C—OH
H | CO | H_2
OH | OH

OH | OH | OH
COOH — | —OH | + CH_2OH
| COOH
OH | OH

Derivate: Myricetinsulfat $C_{15}H_{10}O_8 \cdot SO_4H_2$. Glänzende, orangegelbe Nadeln.

Hydrobromid $C_{15}H_{10}O_8 \cdot HBr$. Orangerote Nadeln.

Hydrochlorid $C_{15}H_{10}O_8 \cdot HCl$. Zersetzt sich beim Trocknen auf 100° in die Komponenten.

Hydrojodid $C_{15}H_{10}O_8HJ$. Glänzende, orangerote Nadeln. Durch Wasser werden die Säurederivate sogleich zersetzt.

Myricetinkalium $C_{15}H_9O_8K$. Entsteht beim Versetzen der heißen abs. alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kaliumacetat. Orangerote krystallinische Fällung, die beim Trocknen auf 100° dunkelgrün wird. Wird durch Wasser zersetzt.

[1]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **81**, 203 [1902].

Hexaacetylmyricetin $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$. Entsteht beim einstündigen Kochen von 1 T. Myricetin mit 1 T. Natriumacetat und 3 T. Essigsäureanhydrid. In Wasser gegossen, wird es nach 24stündigem Stehen aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmelzp. 211—212°. Wenig in Alkohol, leichter in Essigsäure löslich, unlöslich in kalten Alkalilaugen.

Hexabenzoylmyricetin $C_{15}H_4O_8(C_7H_5O)_6$. Wird dargestellt durch vierstündiges Erhitzen von Myricetin mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 160—170°. Man löst das Reaktionsprodukt in Eisessig, gießt in Alkohol und krystallisiert die nach 12 Stunden ausgeschiedene Masse aus Alkohol um. Farblose Nadeln, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich.

Tetrabrommyricetin $C_{15}H_6O_8Br_4$. Aus Myricetin suspendiert in Schwefelkohlenstoff und Brom (4 Mol.) in der Wärme[1]). Braunrote, prismatische Nadeln. Schmelzp. 235—240°. Leicht löslich in Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Es färbt gebeizten Kattun heller gelb als Myricetin selbst. Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure geht es in Myricetin über.

Myricetinpentamethyläther $C_{15}H_5O_8(CH_3)_5$. Zu einer Lösung von Myricetin (4 g) in siedendem Methylalkohol, die einen Überschuß von Methyljodid enthält, fügt man tropfenweise eine Lösung von Kalilauge (8 g) in Methylalkohol[2]). Farblose Nadeln, schwer löslich in Alkohol. Schmelzp. 138—139°. Liefert mit alkoholischer Kalilauge bei 170° Trimethyläthergallussäure.

Myricetinhexaäthyläther $C_{15}H_4O_8(C_2H_5)_6$. Aus Myricetin gelöst in einer siedenden Mischung von Alkohol und Jodäthyl, durch Hinzufügen einer Lösung von Kalilauge in Alkohol. Farblose Nadeln. Schmelzp. 149—151°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

Acetylmyricetinpentamethyläther $C_{15}H_4O_8(CH_3)_5(C_2H_3O)$. Entsteht aus dem Pentamethyläther durch Acetylierung. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 167—170°.

Tetrabrommyricetinäthyläther[3]) $C_{15}H_5O_8Br_4C_2H_5$. Entsteht durch Einwirkung von 3,4 g Brom auf 1,9 g Myricetin in 20 ccm Alkohol gelöst. Nach 2tägigem Stehen mit Wasser ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert; farblose Nadeln, leicht löslich in Alkohol. Beim Erwärmen werden sie bei 110° rot, riechen bei 132° und schmelzen unter Zersetzung bei 146°.

Myricitrin, Myricetinglykosid.

Mol.-Gewicht 482,17.

Zusammensetzung: 52,3% C, 4,5% H, 43,2% O.

$$C_{21}H_{22}O_{13}.$$

```
            O             /OH
OH—/\/\C—<     >O · C6H13 · O5
   |  |  |C—OH   \OH
    \/\/
     |  CO
     OH
```

Vorkommen: In der Rinde von Myrica nagi[4]).

Darstellung: Aus dem bei der Myricetindarstellung erwähnten, alkoholischen Filtrate (s. oben), das von der Reinigung des Myricetins herrührte, fallen beim Stehen Krystalle aus. Nach dem Waschen, zunächst mit reinem, dann mit verdünntem Alkohol, werden sie in heißem Wasser gelöst und von dem ungelösten Myricetin getrennt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nochmals so behandelt, dann aus Alkohol und endlich aus Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelbe, fast farblose Blättchen; sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 160° vollständig entweicht. Die wasserfreie Verbindung sintert beim Erwärmen bei 197° und schmilzt bei 199—200°. Wenig löslich in Wasser und abs. Alkohol. Löslich in verdünnten Alkalilaugen mit blaßgelber Farbe, die an der Luft in Braun umschlägt. Wässeriges Bleiacetat erzeugt eine gelatinöse, orangegelbe Fällung,

1) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **69**, 1293 [1896].
2) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 205 [1902].
3) A. G. Perkin u. J. Phipps, Journ. Chem. Soc. **85**, 62 [1904].
4) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 207 [1902].

alkoholisches Eisenchlorid eine tief grünschwarze Färbung. Kurze Zeit gekocht mit verdünnter Schwefelsäure wird das Myricitrin gespalten:

$$C_{21}H_{22}O_{13} + H_2O = C_{15}H_{10}O_8 + C_6H_{14}O_6$$

Myricetin Rhamnose

Fisetin. 3. 3′ 4′-Trioxyflavonol.

Mol.-Gewicht 286,08.
Zusammensetzung: 62,9% C. 3,5% H. 33,5% O.

$C_{15}H_{10}O_6$.

```
          O            OH
OH—           C—/‾‾‾\—OH
              C—OH
          CO
```

Vorkommen: Im Holz von Rhus rhodanthema[1]). Im Fisetholz von Rhus cotinus[2]). Im Holze von Quebracho colorado[3]).

Bildung: 2′-Oxy-4′-äthoxy-3. 4-dimethylchalkon[4])

```
C2H5O—    —OH                        OCH3
          —CO—CH=CH—/‾‾‾\—OCH3
```

aus Resacetophenonmonoäthyläther und Veratrumaldehyd dargestellt, wird in alkoholischer Lösung in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die entstandene farblose Verbindung wird, befreit von unlöslichem Chalkon, in abs. Alkohol aufgenommen und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch sie in das Flavanon übergeführt wird, das, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, flache Prismen vom Schmelzp. 110° dargestellt. Das 3-Äthoxy-3′, 4′-dimethoxyflavanon

```
          O            OCH3
C2H5O—        CH—/‾‾‾\—OCH3
              CH2
          CO
```

wird durch Behandeln mit Amylnitrit und starker Salzsäure in alkoholischer Lösung in Isonitroso-3-äthoxy-3′, 4′-dimethoxyflavanon

```
          O            /OCH3
C2H5O—        CH—/‾‾‾\OCH3
              C=N·OH
          CO
```

übergeführt, farblose Nadeln (aus Benzol). Schmelzp. 175—176°. Dieser Isonitrosokörper wird in Eisessig aufgelöst, 10% Schwefelsäure hinzugefügt und gekocht; es scheidet sich das 3-Äthoxy-3′, 4′-dimethoxyflavonol

```
          O            /OCH3
C2H5O—        C—/‾‾‾\—OCH3
              C—OH
          CO
```

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 1194 [1897].

[2]) Chevreul, Leçons de Chemie appliqués à la teinture A **2**, 150. — Preißer, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] sér. [1875]. — Bolley, Schweiz. polytechn. Zeitschr. **9**, 22 [1894]. — Koch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 285 [1872]. — J. Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1734 [1886].

[3]) A. G. Perkin u. Gunnell, Journ. Chem. Soc. **69**, 1303 [1896].

[4]) v. Kostanecki, Lampe u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 784 [1904].

in hellgelben Krystallen (Schmelzp. 193—194°) aus. Kocht man diesen Körper längere Zeit mit starker Jodwasserstoffsäure, so geht er in das 3, 3′, 4′-Trioxyflavonol, das Fisetin über.

```
            O          OH
OH—          C—         —OH
             C—OH
            CO
```

Darstellung: Man kocht Fisetholz[1]) mit sodahaltigem Wasser aus, verdunstet die Lösung bis zum spez. Gew. 1,0411, filtriert und läßt erkalten. Es scheidet sich in reichlicher Menge ein braungrünes Pulver ab, das in getrocknetem Zustande das „Cotinin“ bildet. Dieses Produkt wird während 6 Stunden mit starkem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, gekocht und die dunkelbraune Lösung filtriert; nachdem ein Teil des Alkohols abdestilliert ist, werden durch sehr vorsichtiges Hinzufügen von alkoholischer Bleiacetatlösung die Verunreinigungen ausgefällt. Man hört mit dem Zusatz des Bleizuckers auf, sobald in einer filtrierten Probe ein weiterer Zusatz desselben einen reinen, hochroten Niederschlag erzeugt. Man filtriert, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, dampft bis auf 1/2 des Volumens ein und versetzt mit dem doppelten Volumen heißen Wassers. Der Farbstoff scheidet sich aus der noch heißen Lösung in gelben Flocken aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden. Sodann wird er zur Reinigung noch 3—4 mal in heißem Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen siedenden Wassers ausgefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fisetin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, citronengelben Nädelchen, aus heißer, wenig starker Essigsäure in hellgelben Krystallprismen mit 6 Mol. Krystallwasser, das sie bei 170° verlieren. Schmelzp. liegt oberhalb 360°. Es ist unlöslich in kaltem (in heißem nur wenig mehr) Wasser, sowie in Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther. Bleizucker erzeugt in der alkoholischen Lösung eine orangerote, Zinnchlorür eine orangegelbe, Kupferacetat eine braune und Eisenchlorid eine schwarzgrüne Fällung. Ätzkali gibt mit einer alkoholischen Fisetinlösung eine braunrote Färbung von dunkelgrüner Fluorescenz. Bei der Kalischmelze liefert Fisetin Protocatechusäure und Resorcin. Es gibt auf gebeizter Wolle folgende Färbungen:

auf Chrom . . . . rotbraun
„ Tonerde . . . . braunorange
„ Zinn . . . . kräftiges Orangerot
„ Eisen . . . . olivschwarz

Derivate: Tetramethylfisetin $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$ [2]). Weiße Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 151—153°.

Tetraäthylfisetin $C_{15}H_6O_2(O \cdot C_2H_5)_4$. Weiße, glänzende Nadeln. Schmelzp. 106 bis 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Tetraacetylfisetin $C_{15}H_6O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ [3])

```
              O              OCO·CH3
CH3CO·O         C—        O·CO·CH3
                C·CO·CH3
              CO
```

Entsteht durch kurzes Kochen von Fisitin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Weiße, glänzende Nadeln. Schmelzp. aus Alkohol 200—201°; aus Eisessig 196—199°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Benzol und Essigäther, leicht in Chloroform.

Tetrabenzoylfisetin $C_{15}H_6O_2(OCOC_6H_5)_4$. Feine weiße, verfilzte Krystallnadeln (aus Chloroform-Alkohol). Schmelzp. 184—185°.

---

[1]) J. Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1739 [1886].

[2]) Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1734 [1886]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **15**, 688 [1894].

[3]) Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1734 [1886]. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1303 [1896].

Fisetinsulfosäure $C_{15}H_9O_6(SO_3H)$[1]). Entsteht beim Erwärmen von Tetraäthylfisetin mit konz. Schwefelsäure auf 100°. Gelbe, bei 300° noch nicht schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün.

Kaliumfisetin $C_{15}H_9O_6K$. Aus alkoholischer Lösung von Fisetin und Kaliumacetat. Orangegelbe Nadeln[2]).

Natriumfisetin $C_{15}H_9O_6Na$, wie das Kaliumsalz.

Fisetol. 1, 2, 4-Trioxyacetophenon $(OH)_2C_6H_3COCH_2OH$

OH

OH

$COCH_2OH$

Entsteht neben Dimethylätherprotocatechusäure beim Kochen von Fisetinmethyläther mit alkoholischem Kali[3]). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 66—68°.

Äthylfisetol

OC_2H_5

OH

$COCH_2(OC_2H_5)$

leicht löslich in Äther, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln. Schmelzp. 42—44°. Entsteht beim Kochen von Tetraäthylfisetin mit alkoholischem Kali neben Diäthylprotocatechusäure. Bei der Oxydation in der Kälte in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat entstehen zwei Verbindungen[4]): Monoäthylresorcylglyoxylsäure und Monoäthylresorcylsäure.

Monoäthylresorcylglyoxylsäure $C_2H_5O \cdot C_6H_3 \cdot OHCO \cdot COOH$

$$C_6H_3\langle{}^{OC_2H_5}_{OH}$$

CO

COOH

Weiße Blättchen. Schmelzp. 65—68°. Leicht löslich in Wasser und Benzol.

Monoäthylresorcylsäure $C_2H_5OC_6H_3OH \cdot COOH$

$$C_6H_3\langle{}^{O \cdot C_2H_5}_{OH}$$ [5])

COOH

In Wasser und Benzol schwer lösliche Nadeln. Schmelzp. 152—154°.

Methylfisetol (aus Methylfisetin). Weiße, kreidige Nadeln. Schmelzp. 66—68°.

Äthyläther des Äthylfisetols. In Kali unlöslich, lange Nadeln. Schmelzp. 66—68°.

Äthyläther des Methylfisetols. Weiche, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 60—62°.

Phenylhydrazon des Methylfisetols $C_{16}H_{18}N_2 \cdot O_3 = C_6H_5 \cdot N_2H : C_8H_6O_3(CH_3)_2$. Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp. 55—57°.

Oxim des Fisetols[6]) $C_{12}H_{17}NO_4 = OHN : C_8H_6O(OC_2H_5)_2$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 105—107°.

Glykosidgerbsäure des Fisetins.

Fustin-Tannid[7]).

Vorkommen: Findet sich im Farbstoff als Glykosidgerbsäure.

Darstellung: Das geraspelte Holz wird mit Wasser ausgekocht, das Extrakt mit Bleiacetat von Verunreinigungen befreit, worauf das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat

1) Herzig, Monatshefte f. Chemie **17**. 421 [1896].
2) Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 441 [1899].
3) Herzig, Monatshefte f. Chemie **12**, 187 [1891].
4) Herzig, Monatshefte f. Chemie **14**, 39 [1893]; **15**, 688 [1894].
5) v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2305 [1895].
6) Herzig, Monatshefte f. Chemie **14**, 41 [1893].
7) Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1739 [1886].

eingeengt wird. Durch Sättigen mit Kochsalz wird die Hauptmenge der Gerbsäure ausgefällt; durch Extrahieren des Filtrats mit Essigäther erhält man das Tannid, welches zum Zwecke der Reinigung nochmals in Wasser gelöst und nach dem Sättigen der Lösung mit Kochsalz und Essigäther ausgezogen wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert in langen, gelblichweißen Nadeln, die leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 200°. Mit Säuren oder Alkalien erwärmt, liefert es neben braunen Zersetzungsprodukten direkt Fisetin.

Fustin $C_{36}H_{26}O_{14}$ (?).

Glykosid des Fisetins.

Vorkommen: An eine Gerbsäure gebunden im Fisetholz[1]).

Darstellung: Das Fustin-Tannid (s. oben) wird in wenig heißem Eisessig aufgelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Wasser längere Zeit in flachen Gefäßen an der Luft stehen gelassen. Es scheidet sich eine weiße, krystallinische Masse ab, während die Mutterlaugen eine braune Färbung annehmen und die Reaktion der Sumachgerbsäure zeigen. Die krystallinische Masse, das Fustin, wird mehrfach aus Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 218—219°. Gelblichweiße, feine, silberglänzende Nädelchen. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und verdünnten Alkalien, wenig in Äther. Es reduziert alkalische Kupfer- und Silberlösung erst in der Hitze. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zu Fisetin und einem Zucker (noch unbekannt) gespalten.

Chrysin, 1,3-Dioxyflavon.

Mol.-Gewicht 254,08.

Zusammensetzung: 70,9% C, 3,9% H, 25,2% O.

$C_{15}H_{10}O_4$.

```
              O
OH—/\/\C—<  >
   |  |  ||
    \/\/CH
    | CO
   OH
```

Vorkommen: In den mit einem gelben, klebrigen Harze versehenen Knospen[2]) verschiedener Populusarten, wie Populus pyramidalis, P. nigra, P. monolifera s. balsamifera, deren frische Winterknospen gegen $^1/_4$% ihres Gewichtes reines Chrysin enthalten.

Bildung: 1, 3-Dimethoxyflavanon[3])

```
                O
CH3O—/\/\CH—C6H5
     |  |
      \/\/CH2
      | CO
     OCH3
       I
```

wird in Chloroformlösung mit 3 Mol. Brom bromiert. Das entstehende 2, 4-α-Tribrom-1, 3-dimethoxyflavanon (II)

```
        Br
        |  O
CH3O/\/\CH—C6H5
 Br—|  |CH—Br
     \/\/
     | CO
    OCH3
      II
```

[1]) Schmid, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 1739 [1886].

[2]) Piccard, Schweiz. polytechn. Zeitschr. **9**, 137 [1864]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 884, 1160 [1873]; **7**, 888, 1485 [1874]; **10**, 176 [1877].

[3]) v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3167 [1904].

wird mit alkoholischem Kali behandelt, wobei 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten wird. Das entstehende 2, 4-Dibrom-1, 3-dimethoxyflavanon (III)

Br
O
CH_3O— C—C_6H_5
Br— CH
CO
OCH_3
III

ein in farblosen, kleinen Nadeln krystallisierender Körper, wird fein pulverisiert und mehrere Stunden mit Jodwasserstoff erwärmt. Der nach dem Eintragen in Natriumbisulfitlösung erhaltene Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in schönen, dünnen Täfelchen, die jedoch noch nicht rein gelb gefärbt waren. Um einen spurenweise entstandenen roten Farbstoff zu entfernen, wird die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat eingeengt. Beim Erkalten der fast farblosen Lösung scheidet sich das Chrysin (IV) völlig rein ab.

O
OH— C—C_6H_5
CH
CO
OH
IV

Darstellung: Der alkoholische Extrakt von 100 Gewichtsteilen frischer Knospen wird mit 12 T. Bleiacetat in alkoholischer Lösung bei 70° versetzt, am anderen Tage vom gelblichbraunen, schlammigen Niederschlage filtriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, worauf der Alkohol abdestilliert wird. Das zurückbleibende schwere, dickflüssige Harz wird nach dem Abgießen der überstehenden, stark essigsauren, wässerigen Flüssigkeit wieder in heißem Alkohol gelöst, es scheidet sich dann nach einigen Tagen die Hauptmenge des Chrysins in Form eines gelben, krystallinischen Breies ab. Zur Reinigung wird die rohe Verbindung zunächst zur Entfernung von wachsartigen Fetten, Harzen und Schwefel mit wenig kochendem Alkohol, dann mit Äther und mit Schwefelkohlenstoff behandelt; kochendes Wasser entzieht Salicin und Populin und von kochendem Benzin wird das Tectochrysin (s. unten) aufgenommen. Dann wird auf 275° erhitzt, wodurch verschiedene Verunreinigungen verkohlt werden. Nun wird in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung versetzt, wodurch ein flockiger Niederschlag entsteht, der alle fremden Farbstoffe niederschlägt; das Filtrat davon wird mit Schwefelwasserstoff entbleit. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird das Chrysin zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 275°. Hellgelbe, millimeterlange, dünne, glänzende Krystalltafeln. Über den Schmelzpunkt erhitzt sublimieren sie in feinen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Anilin, schwer in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in Wasser. In Alkalien löst es sich unverändert auf mit intensiv gelber Farbe, ebenso in Ammoniak, aus welcher Lösung Barium- und Calciumchlorid chromgelbe Salze ausfällen. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Chrysinlösung eine schmutzigviolette Färbung. Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge[1]) in Acetophenon, Essigsäure, Benzoesäure und Phloroglucin

$$C_{15}H_{10}O_4 + 3\,H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_6O_3$$

und

$$C_{15}H_{10}O_4 + 2\,H_2O = CO_2 + C_6H_6O_3 + CH_3COC_6H_5.$$

Es gibt keine Verbindungen mit Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäuren[2]).

Es erzeugt auf gebeizter Wolle folgende Färbungen[3]):

Chrom	gelb (schwach orange)
Tonerde	blaßgelb
Zinn	färbt nicht
Eisen	Wasser schokoladebraun

[1]) v. Kstanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2901 [1893].
[2]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1439 [1896].
[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 818 [1897].

Gebeizte Baumwolle[1]) wird nur wenig gefärbt:

auf Tonerde	blasses Schwefelgelb
„ Eisen	kastanienbraun
„ Chrom	gar nicht

Derivate: Methylchrysin, Tectochrysin $C_{15}H_9O_3 \cdot OCH_3$. Findet sich ebenfalls in den Pappelknospen (s. oben). Entsteht beim Behandeln von Chrysin mit Ätzkali und Methyljodid. Schwefelgelbe, große, klinorhombische Krystalle. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkalien. In Alkohol viel weniger löslich als Chrysin. Schmelzp. 163°.

Äthylchrysin $C_{15}H_9O_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 146°.

Isoamylchrysin $C_{15}H_9O_3 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. Braune Nadeln. Schmelzp. 125°.

Dibromchrysin $C_{15}H_8O_4 \cdot Br_2$. Entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Chrysinlösung mit Brom. Seideglänzende, hellgelbe, verfilzte Nadeln.

Dijodchrysin $C_{15}H_8O_4 \cdot J_2$. Wie das Bromderivat dargestellt. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei 100°.

Dinitrochrysin[2]) $C_{15}H_8O_4(NO_2)_2$. Wird erhalten beim Auflösen von Chrysin in kalter, sehr konz. Salpetersäure oder durch Kochen mit einer Säure vom spez. Gew. 1,35. Leicht löslich in kochendem Eisessig und Anilin, schwer in Alkohol, Äther und Benzin. Hellrote Krystalle. Schmelzp. 272°. Leicht löslich in Alkalien. Die Salze sind orangerot gefärbt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetylderivat vom Schmelzp. 229°. Gelbe Nadeln.

Diacetylchrysin $C_{15}H_8O_2(OC_2H_3O)_2$. Entsteht beim Kochen von Chrysin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 185° [3]).

Acetyltectochrysin $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OC_2H_3O)$. Weiße, glänzende Nadeln. Schmelzp. 149°.

Disazobenzolchrysin $C_{15}H_8O_4(C_6H_5N_2)_2$ [4]). Beim Vermischen einer schwach alkalischen Chrysinlösung mit Diazobenzolsulfat entsteht ein orangeroter, gelatinöser Niederschlag, der aus einem Gemisch von Alkohol und Nitrobenzol umkrystallisiert wird. Feine orangerote Nadeln, unlöslich in Alkalien. Schmelzp. 251—252° unter Zersetzung. Enthält keine freien Hydroxylgruppen mehr. Es färbt ungebeizte Wolle orange, mit Chrom gebeizte Wolle rotorange.

Farbstoff des Petersilienkrautes.

Apiin.

Mol.-Gewicht 612,25.

Zusammensetzung: 52,9% C, 5,2% H, 41,8% O.

$$C_{27}H_{30}O_{15} \cdot H_2O \quad \text{oder} \quad C_{26}H_{28}O_{14} \ (?).$$

```
                 ┌──────── O ────────┐                 O
CH2OH—CHOH—CH—CHOH—CH—CH—O—/\/\C—<     >OH 5)
                         |          |  | CH
                         |          OH CO
                         O\CH—CHOH—C(OH)—CH2·OH
                           |          |
                           O ———————— CH2
```

Vorkommen: In dem vor der Blüte gesammelten Petersilienkraute[6]) (Apium petroselinum) neben Oxyapiinmethyläther[7]).

---

[1]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe. I, S. 69.

[2]) Darier, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 21 [1894].

[3]) v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2901 [1893].

[4]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 666 [1898].

[5]) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2904 [1900].

[6]) Rump, Repertorium f. d. Pharmazie **1836**. — Braconnot, Annales de Chim. et de Phys. [3] **9**, 250 [1850]. — Schloßberger, Lehrbuch 1860, S. 840. — v. Plantau. Wallace, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 262 [1850]. — Lindenborn, Inaug.-Diss. Würzburg 1867. — Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1121 [1876].

[7]) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2334 [1900].

Darstellung: Petersilienkraut wird mit Wasser ausgekocht. Die nach dem Erkalten des kolierten Auszuges erhaltene Gallerte wird getrocknet und mit Alkohol extrahiert. Die heiße alkoholische Lösung wird in Wasser gegossen und der Niederschlag in derselben Weise noch einige Male in heißem Alkohol und durch Wasser gefällt, bis das abfließende Wasser farblos wird. Schließlich löst man wieder in Alkohol, filtriert, konzentriert das Filtrat und läßt unter Umrühren abkühlen; der weiße Krystallbrei, der sich ausscheidet, wird sofort filtriert und mit heißem Wasser zur Entfernung der Gallerte ausgewaschen.

Physiologische Eigenschaften: Apiin bildet mit Wasser eine gelbe, beim Abkühlen gelatinierende Lösung, die antiseptische Eigenschaften besitzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße Nadeln. Schmelzp. 228°. Enthält 1 Mol. H_2O, das bei 120° entweicht. Wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Äther. Aus heißen wässerigen oder alkoholischen Lösungen scheidet sich der Körper immer als Gallerte ab. In Alkalien löst er sich mit hellgelber Farbe. In alkalischer Lösung linksdrehend; in 6 proz. alkalischer Lösung (auf 1 Mol.-Gew. Apiin 1 Mol.-Gew. NaOH) ist die spezifische Drehung für Auerlicht bei 28°: —130°. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote, mit Eisenvitriol eine blutrote Färbung. Bleiessig gibt eine gelbe Fällung. Wird von Chromsäuremischung schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydiert. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit 14 proz. Salzsäure wird der gesamte Zuckerrest abgespalten und Apigenin gebildet. Zerfällt beim Kochen mit Säuren nach folgender Gleichung:

$$C_{27}H_{30}O_{15} \cdot H_2O + H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + 2\,C_6H_{12}O_6\,.$$

Derivate: Apiinmethyläther[1] $C_{28}H_{32}O_{15} \cdot H_2O$. Entsteht beim Kochen von 10 g Apiin mit 4—5 g Ätzkali und 20 g Jodmethyl in verdünnter methylalkoholischer Lösung. Weiße, derbe Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 185—200°. Leicht löslich in Alkohol. Färbt sich mit Soda intensiv gelb, ohne sich zu lösen. Zusatz von Natronlauge löst ihn leicht, in Ammoniak ist er unlöslich. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Apigeninmethyläther:

$$C_{28}H_{32}O_{15} \cdot H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{12}O_5\,.$$

Apigeninmethyläther $C_{16}H_{12}O_5$. Warzen, aus gelblichen Nädelchen bestehend. Schmelzpunkt 256—257° (aus Alkohol). Unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und in heißer Sodalösung; färbt sich dabei stark gelb. Mit 30 proz. Kalilauge gekocht, erhält man als Spaltungsprodukt Anissäure, Phloroglucin und ein Öl, das p-Acetylanisol sein dürfte.

Dimethylapigenin (?) $C_{17}H_{14}O_5$. Entsteht neben Methylapiin, wenn man Apiin acht Stunden lang mit einem starken Überschuß von Ätzkali und Jodmethyl[2]) und wenig Wasser kocht, als Glykoseverbindung

$$C_{23}H_{24}O_{10} = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_2(OCH_3)\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_2H \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3\,.$$

Der Körper reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wird durch Salzsäure gespalten in eine Zuckerart, die Fehlingsche Lösung reduziert, und die Verbindung $C_{17}H_{14}O_5$ nach der Gleichung: $C_{23}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{17}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Das Dimethylapigenin krystallisiert in kleinen Nadeln (aus Alkohol). Löslich in heißer Soda mit blaßgelber Farbe, leicht löslich in Natronlauge. Schmelzp. bei 264°.

d-Glucoseapigenin $C_{21}H_{20}O_{10}$

```
                                                      O
CH2OH—CHOH—CH—CHOH—CHOH—CH—O/\/\C—<    >OH 3)
             \_____ O ______/     |  |  ||
                                  |  | CH
                                  \/\/
                                  | CO
                                 OH
```

10 g Apiin werden in 1 l heißem Wasser gelöst, 70—80 ccm Normalschwefelsäure hinzugefügt, dann wird $^1/_2$ Stunde gekocht. Der beim Erkalten nach 12 stündigem Stehen sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weißgelbe, krystallinische Masse. Schmelzp. gegen 215—220°. Unlöslich in Äther, Chloroform

[1]) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2906 [1900].
[2]) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2908 [1900].
[3]) Vongerichten, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **321**, 71 [1902].

und Essigäther; Fehlingsche Lösung wird beim Aufkochen nicht reduziert. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es zu d-Glucose und Apigenin gespalten. Ebenso wird es gespalten durch Emulsin.

3-Apioseglucosephloroglucin. 20 g Apiin werden mit 200 ccm 25 proz. Natronlauge am Rückflußkühler gekocht, bis die Flüssigkeit hellbraun geworden ist; dann wird verdünnt und unter Vermeiden von Erwärmung schwach angesäuert und ausgeäthert. Das auch entstehende p-Oxyacetophenon geht in den Äther. Die wässerige Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterbleibt ein rotbrauner, auch nach mehrfacher Reinigung nicht krystallisierender Sirup, in dem das 3-Apioseglucosephloroglucin vorliegt. Reduziert Fehlingsche Lösung nur schwach. Wird weder von Hefe noch von Emulsin angegriffen.

Nitroapigetrin $C_{21}H_{21}O_{13}N$ [1]). Aus Apiin und verdünnter Salpetersäure. Hellgelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 254—255°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Oxyapiinmethyläther (Apioseglykose-Luteolinmethyläther) $C_{27}H_{30}O_{15}$ (?) [2]). Begleiter des Apiins in der Petersilie, hauptsächlich im Kraut der Pflanze [3]).

$$C_{11}H_{19}O_{10}\text{—[Chromon: O, C}\cdot C_6H_3\cdot(OH)_3\cdot O(CH_3)_4\text{, CH, CO; OH]}$$

Ist durch seine Spaltungsprodukte nachgewiesen und als solches nicht isoliert. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen gelatinieren leicht. Die Hydrolyse ergibt Luteolin-4'-Methyläther und Glucose. Bei der Kalischmelze bildet sich Protocatechusäure.

Apigenin.

Mol.-Gewicht 270,08.

Zusammensetzung: 66,7% C, 3,7% H, 29,6% O.

$$C_{15}H_{10}O_5.$$

$$OH\text{—[Chromon: O, C—}C_6H_4\text{—OH, CH, CO; OH]}$$

Vorkommen: In dem Petersilienkraute und in geringer Menge im Wau [4]).

Bildung: 2'-Oxy-4', 6', 4-trimethoxychalkon [5]), dargestellt aus Phloracetophenondimethyläther, kondensiert mit Anisaldehyd in Gegenwart von Natronlauge, also:

$$CH_3O\text{—}C_6H_2(OH)(OCH_3)\text{—}CO\text{—}CH_3 + OCH\text{—}C_6H_4\text{—}OCH_3 =$$

$$CH_3O\text{—}C_6H_2(OH)(OCH_3)\text{—}CO\text{—}CH{=}CH\text{—}C_6H_4\text{—}OCH_3 + H_2O$$

---

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 421 [1900].

2) Vongerichten, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **318**, 136 [1901].

3) Vongerichten, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2337 [1900].

4) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 1315 [1900].

5) v. Kostanecki, Oenike u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 792 [1904].

geht mit Alkohol und 10 proz. Schwefelsäure behandelt über in das 1, 3, 4′-Trimethoxyflavanon:

```
                O
CH3O—/\/\CH—<====>—OCH3
     |  | |
     \/\/CH2
      |  CO
     OCH3
```

Dieses wird in Chloroformlösung mit 3 Mol.-Gew. Brom bromiert und das entstandene 2, 4-α-Tribrom-1, 3, 4′-trimethoxyflavanon (I) mit alkoholischem Kali behandelt.

```
       Br
       |  O
CH3O—/\/\CH—<====>—OCH3
 Br—|  | |
     \/\/CHBr
      |  CO
     OCH3
           I
```

Es bildet sich das 2, 4-Dibrom-1, 3, 4′-trimethoxyflavon (II),

```
       Br
       |  O
CH3O—/\/\C—<====>—OCH3
 Br—|  | |
     \/\/CH
      |  CO
     OCH3
           II
```

welches beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Rückwärtssubstitution der beiden Bromatome und unter vollständiger Entmethylierung in das 1, 3, 4′-Trioxyflavon, das Apigenin (III) übergeht.

```
            O
OH—/\/\C—<====>—OH
   |  | |
    \/\/
     |  CO
    OH
          III
```

Eine andere Synthese[1]) wurde durch Kondensation von Phloracetophenontrimethyläther mit Anissäureester und späteres Kochen mit Jodwasserstoffsäure ausgeführt.

Darstellung: 10 g Apiin[2]) werden mit 1 l Wasser versetzt, gekocht und langsam Salzsäure (spez. Gew. 1,19) bis zur klaren Lösung hinzugefügt; schließlich wird noch so lange Salzsäure hinzugesetzt, bis ihre Gesamtmenge 216 g beträgt. Nach kurzem Erhitzen wird das reine gelbe Apigenin abfiltriert, in Alkohol gelöst, zur Klärung mit einigen Tropfen Bleiacetat vermischt, wieder filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und zur Krystallisation eingedampft.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 347°. Gelblichweiße Blättchen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther und kochendem Wasser. Wird von Alkalilaugen mit hellgelber Farbe aufgenommen, die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach grünlich, später bläulich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzbraun, durch Ferrosulfat braunrot gefärbt. Bei der Kalischmelze liefert es ein Phloroglucin und p-Oxyacetophenon[3]). Gebeizte Wolle wird angefärbt:

auf Chrom . . . . gelb (schwach orange)
„ Tonerde . . . . blaßgelb, etwas stärker
„ Eisen . . . . schokoladebraun

---

[1]) Czajkowski, v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1988 [1900].

[2]) Czajkowski, v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 1995 [1900]. — A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 805 [1897].

[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 805 [1897].

Derivate: **Dibromapigenin** $C_{15}H_8O_5Br_2$. Entsteht auf Zusatz von 2 Mol. Brom zu in Eisessig suspendiertem, feingepulverten Apigenin. Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp. 290°. Löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe.

Mononitroapigenin $C_{15}H_9O_5NO_2$ [1]). Schmelzp. 302°. Orangegelbe, prismatische Nadeln, entsteht beim Eintragen von 3 g Apigenin in eine Lösung von 12 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) in 60 ccm Wasser. Löst sich in verdünnten Alkalien mit orange Färbung. Es färbt etwas stärker als Apigenin selbst.

Trinitroapigenin $C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$ „A". Aus 1 g Apigenin in 5 ccm Eisessig mit 4 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) unter Erhitzen. Kleine glänzende Nadeln. Schmelzp. 296° unter Zersetzung.

Trinitroapigenin $C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$ „B". Durch Nitrieren von Apigenin mittels kalter Salpetersäure (spez. Gew. 1,54). Glänzende, orangegelbe Blättchen. Sintern bei 240°. Schmelzp. 245—246° unter Zersetzung. Schwer löslich. Alkalisalze sind auch schwer löslich.

Tetranitroapigenin $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$. Aus 1 g Apigenin und einem Gemisch von 12 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,54) und 12 ccm Schwefelsäure. Farblose Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol), die an der Luft rasch gelb werden. Zersetzungsp. 243—244°.

Tribenzoylapigenin $C_{15}H_7O_5(C_7H_5O)_3$. Aus Apigenin durch Benzoylierung. Farblose, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 210—212°. Leicht in heißem Benzol, wenig in Alkohol löslich.

Disazobenzolapigenin $C_{15}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$. Aus einer Lösung von Apigenin in verdünnter Soda mit Diazobenzolsulfat. Orangerote feine Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp. 290—292°. In kochendem Eisessig (unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure) gelöst, wird sie durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in metallglänzenden Nadeln gefällt.

Farbstoff des Puriri.

Das Puririholz wird in der Färberei benutzt und besteht aus zwei Farbstoffen, Vitexin und Homovitexin, die als Glykoside darin enthalten sind. Der färbende Hauptbestandteil ist das Vitexin. Es gibt folgende Ausfärbungen:

auf Tonerde	stumpfes Gelb, ziemlich hell
„ Chrom	etwas grünstiches Gelb
„ Zinn	helles Citronengelb
„ Eisen	stumpfes Braungrün

Vitexin.

Mol.-Gewicht 306,11.
Zusammensetzung: 58,8% C, 4,6% H, 36,6% O.

$$C_{15}H_{14}O_7.$$

H, O, H, CH—⟨ ⟩—OH [2]), OH, H, CH · OH, OH, CO, OH

Vorkommen: Als Glykosid im Holze des Puriri[3]) Vitex littoralis neben Homovitexin. Ferner in verschiedenen Arten von Phanerogamen, hauptsächlich in Saponaria officinalis, dem Seifenkraute als Glykosid Saponarin[4]) neben Saponaretin.

Darstellung: Puririholz wird in feinzermahlenem Zustande in Portionen von 1 kg mit 10 Gewichtsteilen Wasser 8 Stunden lang ausgekocht. Das hellbraune Dekokt hinterläßt nach dem Abdampfen einen schwarzen Sirup, der mit Alkohol digeriert wird und die orangebraune, alkoholische Lösung nach dem Filtrieren vom Ungelösten eingekocht. Ein dunkles, orange-

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **77**, 416 [1900].
[2]) Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe **2**, 46 [1909].
[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 1019 [1898].
[4]) Barger, Journ. Chem. Soc. **89**, 1210 [1906].

farbiges Harz (Glykosid des Farbstoffes) bleibt zurück, das in heißem Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gekocht wird, die Flüssigkeit färbt sich sofort rot. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Harz wird mit kochendem Alkohol behandelt und das unlösliche gelbe, krystalline Pulver so lange mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat ungefärbt abläuft. (Das Filtrat enthält das Homovitexin, s. dieses.) Zur Reinigung wird der Niederschlag in kochender, wässeriger, alkoholischer Natronlauge gelöst und mit Säuren ausgefällt, der Niederschlag wird mit kochendem Alkohol oder Eisessig nachgewaschen. Aus Saponarin[1]) wird es gewonnen durch Verseifen mit verdünnten Mineralsäuren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kanariengelbes, krystallinisches Pulver, aus kleinen Prismen oder feinen Nadeln bestehend. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und in Ammoniak mit hellgelber Farbe. Zu einer kochenden, alkoholischen Kalilösung gefügt, entsteht ein unlösliches Salz. In wässeriger oder alkoholischer Lösung erzeugt eine Spur Eisenchlorid eine rotbraune, ein Überschuß davon eine grünbraune Färbung. Mit Kali verschmolzen entsteht Phloroglucin, Paraoxybenzoesäure und Essigsäure. Beim Kochen mit Alkalilaugen dagegen Phloroglucin und Paraoxyacetophenon. Beim Kochen mit Salpetersäure (von 15%) ca. $^1/_2$ Stunde erhält man: Dinitroparaoxybenzoesäure[2]), Pikrinsäure und eine Nitroverbindung $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$ (s. unten). Beim Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure tritt Grünfärbung auf. Es färbt gebeizte Wolle:

auf Chrom . . . . grüngelb
„ Eisen . . . . schwach braun

Derivate: **Acetylvitexin**[3]) $C_{15}H_9O_7(C_2H_3O)_5$. Entsteht bei längerem Kochen von Vitexin mit Essigsäureanhydrid. Farblose, prismatische Nadeln. Schmelzp. 257—258°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol.

Nitroverbindung des Vitexins $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$. (Wahrscheinlich identisch mit Tetranitroapigenin.) Aus Vitexin durch Salpetersäure von 15%. Citronengelbe, feine Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp. 239—241°. Wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Mit Nitrobenzol entsteht daraus: $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4 + C_6H_5NO_2$. Orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 238—240°. Konz. Salpetersäure verwandelt die Nitroverbindung in Pikrinsäure. Färbt gebeizten Kattun an.

Homovitexin.

$C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$.

Vorkommen: In dem Holze von Vitex littoralis[1]) (Puriri).

Darstellung: Die bei der Reinigung des Vitexins gewonnene alkoholische Mutterlauge (siehe bei Vitexin) wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand in kochendem Alkohol aufgenommen, von einer nach dem Erkalten abgeschiedenen teerigen Masse abfiltriert und die Flüssigkeit einer freiwilligen Verdunstung überlassen. Das amorphe gelbe Produkt wird zur Reinigung aus abs. Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schöne, primelgelbe Nadeln. Schmelzp. 245—246°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser. Bei der Kalischmelze entsteht Phloroglucin und Paraoxybenzoesäure. Es färbt nur sehr schwach, aber die erzielten Nuancen sind sehr rein.

Saponarin.

Mol.-Gewicht 468,19.
Zusammensetzung: 53,8% C, 5,1% H, 41,0% O.

$C_{21}H_{24}O_{12}$.

Vorkommen: In dem Seifenkraute[4]), Saponaria officinalis, als Glucosid des Vitexins.

Darstellung: Das getrocknete Kraut wird mit der 10—20fachen Gewichtsmenge Wasser während einer halben Stunde mehrfach ausgekocht. Die durch Leinen filtrierten Extrakte werden

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 1019 [1898].
[2]) Salkowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 36 [1872].
[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 1022 [1898]; **77**, 224 [1900].
[4]) G. Barger, Journ. Chem. Soc. **89**, 1210 [1906]. Vgl. auch: Sanio, Botan. Ztg. **15**, 420 [1857. — Schenk, Botan. Ztg. **15**, 447, 555 [1857]. — Nägeli, Beiträge z. wissensch. Botanik **2**, 187 [1860]. — Dufour, Bull. Soc. med. Sc. nat. **21**, 227 [1885].

nach dem Ansäuern mit Essigsäure mehrere Wochen sich selbst überlassen. Der sich allmählich abscheidende graue Niederschlag wird mit Wasser angerührt und in eine 1 proz. kochende Sodalösung eingetragen. Durch Zusatz von Bleiacetat werden Gummi und sonstige Verunreinigungen ausgefällt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach längerem Stehen das Saponarin aus, das in kochendem Pyridin zwecks Reinigung gelöst, filtriert und im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft wird. Der schwarze, sirupartige Rückstand wird in heißem Wasser gelöst, darauf mit Wasser verdünnt und sich selbst überlassen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische, doppeltbrechende Nädelchen, die an der Luft getrocknet ein weißes, nach dem Trocknen im Vakuum ein schwach gelbliches Pulver bilden. Färbt sich bei 100° gelblich. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Pyridin. Wird leicht von kaustischen und kohlensauren Alkalien aufgenommen mit intensiv gelber Farbe, besonders in der Wärme. In Mineralsäuren mit schön gelber Farbe löslich, in konz. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz. Die mit Jod in Jodkalium entstehende Blaufärbung verschwindet auf Zusatz von Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser, sowie beim Erwärmen. Aus einer mit Jod versetzten Lösung in verdünnter Essigsäure erhält man bei vorsichtigem Verdunsten blaue Nädelchen. Färbt sich mit Eisenchlorid rötlichbraun. Basisches Bleiacetat erzeugt einen gelben Niederschlag. Zersetzt sich beim Erwärmen bei 230—231°; in einem auf 230° vorgewärmten Bade schmilzt es bei 236°. Ist linksdrehend: 0,924 g in 100 ccm Pyridin geben im 1-dm-Rohr: $[\alpha]_D = -7,90°$. An der Luft getrocknet ist es wasserhaltig. Im Vakuum unter Erwärmen getrocknet verliert es das Wasser vollständig und ist dann sehr hygroskopisch. Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht wird es langsam gespalten:

$$C_{21}H_{24}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{14}O_7 + C_6H_{12}O_6 .$$

Es entsteht also Glucose und noch ein Körper, Saponaretin (s. unten). Die Kalischmelze ergibt Paraoxybenzoesäure und Hydrochinon (?).

Derivate: **Enneaacetylsaponarin** $C_{21}H_{15}O_{12}(C_2H_3O)_9$. Entsteht bei kurzem Kochen des Saponarins mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure. Mikroskopische, kleingekrümmte Nadeln, leicht löslich in heißem Alkohol. Schmelzp. 183—185°; $[\alpha]_D$ (in Essigester) —5,33°. Wird weder durch Jod noch durch Alkalien oder Eisenchlorid gefärbt.

Saponaretin.

Mol.-Gewicht 306,11.

Zusammensetzung: 58,8% C, 4,6% H, 36,6% O.

$$C_{15}H_{14}O_7 .$$

Darstellung: Es ist das Hauptprodukt der hydrolytischen Spaltung des Saponarins (s. dieses) mit verdünnten Säuren. Aus der sauren Lösung scheidet es sich beim Erkalten als dunkelgelber Sirup ab, von dem schwerlöslichen Vitexin trennt man es durch Behandeln mit Alkohol. Auch aus der alkoholischen Mutterlauge des Vitexins gewinnt man es durch Eindunsten auf dem Waserbade. Löst man den Sirup in Alkohol und verdunstet diesen noch einmal, um alles Wasser zu entziehen, scheidet es sich in Form eines gelben Pulvers ab. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, erhält man es in undeutlichen Krystallen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Saponaretin ist schwer fest und krystallinisch zu erhalten; bis jetzt noch nicht ganz rein dargestellt. Zersetzt sich oberhalb 200°. In Alkohol leicht, in den übrigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In seinem Verhalten dem Vitexin sehr ähnlich. Krystallinische Derivate bis jetzt nicht erhalten. Gibt bei der Kalischmelze Phloroglucin und Paraoxybenzoesäure.

Scoparin.

Mol.-Gewicht 434,17.

Zusammensetzung: 58,1% C, 5,0% H, 36,9% O.

$$C_{21}H_{22}O_{10} .$$

Vorkommen: In Spartium scoparium L. [1]).

[1]) A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. **15**, 123 [1899]; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie **3**, 648 [1898]. — Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **78**, 15 [1851]. — Goldschmiedt u. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **14**, 202 [1893].

Darstellung: Das wässerige Dekokt der Pflanze wird eingeengt, die beim Erkalten sich allmählich ausscheidende Gallerte in siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich aus Wasser meist gallertartig ab; beim Verdunsten der Lösung in 70 proz. Alkohol in kleinen, hellgelben Krystallen. Schmelzp. bei 202—219° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser und Alkohol, sehr leicht in Alkalien. Die Lösungen sind grüngelb. Färbt sich mit Chlorkalklösung dunkelgrün. Liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure Pikrinsäure. Beim Erwärmen einer Lösung in Schwefelsäure wird sie grün. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Phloroglucin, Vanillinsäure und eine Verbindung $C_9H_{10}O_3$, wahrscheinlich Acetovanillin $CH_3OC_6H_3(OH)COCH_3$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Vanillinsäure, Protocatechusäure, dann Essigsäure und Phloroglucin[1]). Färbt Tonerdebeizen gelb an. Verliert, mit Jodwasserstoffsäure behandelt, eine Methylgruppe und geht in das Scoparein über. Scoparin ist vielleicht ein Methoxyvitexin.

Derivate: **Äthyläther**[2]) $C_{23}H_{26}O_{10}$. Man kocht 20 g Scoparin mit 3 g Kalilauge gelöst in 1,5 l Alkohol und 4 g Jodäthyl, fügt noch 3 g Kalilauge und 3 g Jodäthyl zu und kocht 6 Stunden lang. — Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 272° unter Zersetzung. Verliert bei 283° 3 H_2O. Schwer löslich in Benzol.

Pentaacetyläthylätherscoparin[3]) $C_{33}H_{36}O_{15}$. Entsteht bei 5stündigem Kochen von Äthylätherscoparin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 140—141°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

Hexaacetylscoparin $C_{33}H_{35}O_{16}$. Täfelchen[4]) (aus Benzol) oder monokline Nadeln[4]) Schmelzp. 255—256° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Chloroform.

Hexabenzoylscoparin[5]) $C_{63}H_{46}O_{16}$. Entsteht bei 6stündigem Erhitzen von 2 g Scoparin, 10 g Benzoesäureanhydrid und 1 g Natriumcarbonat. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp. 148—150°.

Scoparein.[6])

Darstellung: Scoparin wird mit Jodwasserstoffsäure behandelt; es verliert eine Methylgruppe und geht in den neuen Farbstoff über.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure tritt Grünfärbung auf.

Wau.

Der Wau (Gelbkraut, gaude, weld) ist die getrocknete Reseda luteola. Der Farbstoff kommt in Form einer Wauabkochung zur Verwendung. In der Seidenfärberei findet er Anwendung. Auf gebeizter Wolle erhält man folgende Ausfärbungen:

auf Tonerde	kräftiges Gelb
„ Chrom	kräftiges Braungelb
„ Zinn	helles Gelb
„ Eisen	dunkles Olivbraun

Der färbende Bestanteil ist das Luteolin.

---

[1]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **138**, 140 [1866]. — Goldschmiedt u. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **15**, 342 [1894].

[2]) Goldschmiedt u. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **14**, 216 [1893]; **15**, 328 [1894].

[3]) Goldschmiedt u. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **15**, 330 [1894].

[4]) Goldschmiedt u. Hemmelmayr, Monatshefte f. Chemie **14**, 214 [1893].

[5]) Blumrich, Monatshefte f. Chemie **15**, 317 [1894].

[6]) A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. **15**, 123 [1899].

Luteolin, 1, 2, 3′, 4′-Tetraoxyflavon.

Mol.-Gewicht: 286,08.
Zusammensetzung: 62,9% C, 3,5% H, 33,5% O.

$C_{15}H_{10}O_6$.

```
            O          OH
OH—        C—        —OH
            CH
           CO
      OH
```

Vorkommen: Im Wau[1]) (Reseda luteola). Im Färberginster[2]) (Genista tinctoria). In den Digitalisblättern[3]).

Bildung: 1, 3, 3′, 4′-Tetramethoxyflavanon[4]) (I)

```
             O           OCH3
CH3O—        CH—<     >—OCH3
             CH2
            CO
       OCH3
```

geht durch Bromieren in Chloroformlösung über in 2, 4-α-Tribromtetramethoxyflavanon (II).

```
        Br
         O             /OCH3
CH3O—        CH—<     >OCH3
Br—           /CHBr
            CO
       OCH3
```

diesem Körper werden mittels alkoholischem Kali die Elemente des Bromwasserstoffes entzogen und verwandelt ihn in Dibromtetramethoxyflavon (III)

```
        Br
         O            /OCH3
CH3O—        C—<     >OCH3
Br—           /CH
            CO
       OCH3
```

das durch 4—5stündiges Kochen mit starkem Jodwasserstoff sowohl die beiden Bromatome verliert, als auch völlig entmethyliert und in Luteolin (IV) verwandelt wird.

```
            O          /OH
OH—         C—<     >—OH
              /CH
            CO
      OH
            IV
```

[1]) Chevreul, Journ. chim. méd. **6**, 157 [1832]. — Moldenhauer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **100**, 180 [1856]. — Schützenberger u. Paraf, Bulletin de la Soc. chim. **1**, 18 [1861]; Journ. f. prakt. Chemie [1] **83**, 368 [1861]. — Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **112**, 107 [1859]. — A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 206, 799 [1896]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **17**, 421 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1013 [1896]; **30**, 656 [1897].

[2]) A. G. Perkin u. Newbury, Journ. Chem. Soc. **75**, 830 [1899].

[3]) Fleischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1184 [1899]. — Kiliani u. O. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 3577 [1901].

[4]) Fainberg u. v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2625 [1904].

Weitere Bildung durch Kondensation[1]) von Phloracetophenontrimethyläther mit Veratrumsäureäthylester in Gegenwart von Natrium und nachfolgendem längeren Kochen des entstandenen 2, 4, 6, 3′, 4′-Pentamethoxyacetophenons.

Darstellung: 300 g trockner Wauextrakt[2]) werden mit 3 l Wasser, dem 100 g Salzsäure hinzugefügt sind, einige Stunden gekocht. Von dem sich abscheidenden Harz wird durch Koliertuch filtriert und das Filtrat 12 Stunden stehen gelassen. Das ausgefallene braune, unreine Luteolin wird nach dem Filtrieren und Auswaschen feucht in Äther aufgenommen; die Ätheremulsion wird vermittels Filtration durch Leinwand geklärt und die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali ausgeschüttelt. Durch Ansäuern fällt der Farbstoff aus, der gewaschen und getrocknet wird. Aus einer heiß gesättigten, alkoholischen Lösung fällt er als gelbe, krystallinische Masse aus. Umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmilzt unter teilweiser Zersetzung oberhalb 320°; sublimierbar. Gelbe, konzentrisch gruppierte, vierseitige Nadeln, sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser; ein H_2O verlieren sie über Schwefelsäure, das zweite bei 150°. Löslich in 14 000 T. kalten und in 5000 T. warmen Wassers, in 37 T. kalten Alkohols und 625 T. Äther. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefgelber Farbe, ebenso in Ammoniak, welche Lösung nach dem Verdunsten reines Luteolin zurückläßt. Konz. Schwefelsäure nimmt ihn mit tief rotgelber Farbe auf. Salpetersäure oxydiert ihn leicht zu Oxalsäure. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün; eine angesäuerte alkoholische Lösung gibt mit Natriumamalgam eine Purpurfarbe. Bei der Kalischmelze[3]) entstehen Phloroglucin und Protocatechusäure. Gibt auf gebeizter Wolle folgende Färbungen:

auf Chrom	braunorange
„ Tonerde	orangegelb
„ Zinn.	kräftiges Gelb
„ Eisen	olivschwarz

Derivate: **Luteolinchlorhydrat** $C_{15}H_{10}O_6HCl + H_2O$. Erhalten durch Eintragen von viel Salzsäure in einen heißen Brei von Luteolin und Eisessig. Ockerfarbene, feine Nadeln; wird durch Wasser zerlegt.

Luteolinhydrobromid $C_{15}H_{10}O_6HBr + H_2O$: durch Versetzen einer Lösung des Farbstoffes in kochendem Eisessig mit Bromwasserstoff; ockerfarbige Nadeln.

Luteolinjodhydrat[4]) $C_{15}H_{10}O_6 \cdot HJ$.

Luteolinsulfat $C_{15}H_{10}O_6 \cdot H_2SO_4$. Durch Versetzen einer Lösung von Luteolin in kochendem Eisessig mit Schwefelsäure. Orangerote Nadeln. Werden durch Wasser quantitativ in Luteolin und die Säure gespalten.

Trimethylluteolin[5]) $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_3$. Dargestellt durch 24stündiges Erwärmen von Luteolin mit Kali und Methyljodid in Holzgeistlösung. Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 191—192°.

Triäthylluteolin $C_{15}H_7O_3(OC_2H_5)_3$. Glitzernde, schwach gelbe Nadeln. Schmelzp. 131—132°, nach Herzig 140—143°. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

Tetraacetylluteolin $C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$. Entsteht bei einstündigem Kochen von Luteolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. In Alkohol spärlich lösliche, seideglänzende, farblose Nadeln. Schmelzp. 213—215° (Perkin); 221—225° (Herzig).

Tetraäthylluteolin $C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_4$. Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Triäthylluteolin. Weiße Krystalle. Schmelzp. 146—149°. Liefert mit Jodwasserstoff Luteolin zurück und wird schon bei Wasserbadtemperatur durch alkoholischen Kali zersetzt.

Dibromtetraacetylluteolin $C_{15}H_4O_2Br_2(OC_2H_3O)_4$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 218—220°. Schwer löslich in Alkohol.

Monoacetyltriäthylluteolin $C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_3(OC_2H_3O)$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 185—186° (Herzig 183—185°).

[1]) Diller u. v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1449 [1901].

[2]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 207 [1896].

[3]) Rochleder, Zeitschr. f. Chemie **1866**, 602. — Herzig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1013 [1896].

[4]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1442 [1896].

[5]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 211, 799 [1896]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **17**, 421 [1896]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 1013 [1896]; **30**, 656 [1897].

Tetrabenzoylluteolin $C_{15}H_6O_2(OC_7H_5O)_4$ (nach Schotten-Baumann). Nadeln (aus Benzol); Schmelzp. 200—201°.

Monoacetyltrimethylluteolin $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$. Schmelzp. 174—175°.

Dibromluteolin $C_{15}H_8O_6Br_2$. Aus Luteolin in Eisessig. Nach 2tägigem Stehen mit 2 Mol. Brom. Glänzende, citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 303°. Schwer löslich in Alkohol.

Luteolintribenzolsulfonat $C_{15}H_7O_6(SO_2 \cdot C_6H_5)_3$. Durch Schütteln von Luteolin mit Benzolsulfochlorid und Sodalösung[1]). Nädelchen (aus Chloroform + Äther). Schmelzp. 189°.

Farbstoff der Blüten des Färberginsters.

Genistein.

Mol.-Gewicht 258,08.
Zusammensetzung: 65,1% C, 3,9% H, 31,0% O.

$$C_{14}H_{10}O_5.$$

$$(OH)_2C_6H_2\langle{}^{O}_{CO}\rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot OH\ (?).$$

Vorkommen: In den Blüten[2]) und Blättern des Färberginsters (Genista tinctoria L.) neben Luteolin (s. dieses).

Darstellung: In dem wässerigen Extrakt wird Luteolin durch Bleiacetat und Genistein aus der Mutterlauge durch Ammoniak gefällt[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, sehr wenig in Wasser. Gibt beim Kochen mit Kalilauge Phloroglucin und p-Oxyphenylessigsäure. Färbt Aluminiumbeizen schwach gelb an.

Derivate: Triacetylgenistein[4]) $C_{20}H_{16}O_8 = C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Entsteht beim Kochen von Genistein mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 197—201°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetrabromgenistein[4]) $C_{14}H_6O_5Br_4$. Aus Genistein, in Eisessig suspendiert, und Brom. Farblose Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). Schmelzp. über 290°.

Genisteindimethyläther[4]) $C_{14}H_8O_5(CH_3)_2$. Beim Methylieren von Genistein entstehen zwei Verbindungen:

a) Der Dimethyläther, Schmelzp. 137—139°. Farblose Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit alkoholischer Kalilauge Phloroglucinmonomethyläther und p-Methoxyphenylessigsäure.

b) Verbindung vom Schmelzp. 187—189°. Entsteht in geringer Menge und scheint mit dem obengenannten Produkt isomer zu sein.

Genisteindiäthyläther[4]) $C_{14}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Entsteht aus Genistein mit alkoholischer Kalilauge und Äthyljodid. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 132—134°.

Acetylgenisteindimethyläther[4]) $C_{18}H_{16}O_6 = C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)(OCH_3)_2$. Entsteht beim Kochen des Dimethyläthers vom Schmelzp. 137—139° mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Farblose Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 202—204°.

Acetylgenisteindiäthyläther $C_{20}H_{20}O_6 = C_{14}H_7O_5(C_2H_5)_2(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp. 168—170°.

---

[1]) Fleischmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1187 [1899].
[2]) A. G. Perkin u. Newbury, Proc. Chem. Soc. **15**, 179 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, II, 258.
[3]) A. G. Perkin u. Newbury, Journ. Chem. Soc. **75**, 832 [1899].
[4]) A. G. Perkin u. Newbury, Proc. Chem. Soc. **15**, 179 [1899]. — A. G. Perkin u. Horsfall, Journ. Chem. Soc. **77**, 1310 [1900].

Kämpferid 1.3-Dioxy-4'-Methoxyflavonol.

Mol.-Gewicht 390,04.

Zusammensetzung: 49,2% C, 1,5% H, 49,2% O.

$$C_{16}H_{12}O_6 + H_2O.$$

O
OH— \C—< >—OCH₃
C—OH
CO
OH

Vorkommen: In der Galangawurzel[1]), Radix Galangae (von Alpinia officinarum) neben Galangin.

Darstellung: Die Wurzel[2]) wird mit Äther extrahiert, der Extrakt wird nach dem Abdestillieren des Äthers mit Chloroform (2 T.) versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Es hat sich dann eine krystallinische Masse, aus rohem Kämpferid, Galangin und einer weißen, pulverigen Masse bestehend, abgeschieden. Das Rohprodukt wird nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol (94%) aus Eisessig fraktioniert krystallisiert, wobei das schwer lösliche weiße Pulver zuerst ausfällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wird das Kämpferid aus 75 proz. Alkohol umkrystallisiert. Man reinigt den Körper durch Überführung in die Acetylverbindung und Verseifen derselben mittels konz. Schwefelsäure. Der käufliche alkoholische Extrakt[3]) der Wurzel wird kalt mit dem doppelten Volumen Benzol versetzt; vom Ungelösten wird abfiltriert und der unlösliche, krystallinische Rückstand mit Benzol gewaschen. Dann wird er in der gleichen Menge Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst, nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei von Krystallen. Wird scharf abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Geruch- und geschmacklos.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 227—229°. Goldgelbe Nadeln (aus Methylalkohol), die ihren Krystallalkohol bei 100° verlieren. Sublimiert teilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Äther, wenig in heißem Chloroform und Benzol. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien und Ammoniak, ebenso in Sodalösung. In Vitriolöl löst es sich mit gelber Farbe, die beim Stehen blaue Fluorescenz annimmt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivgrün, durch Bleiacetat gelb gefärbt. Silberlösung sowie Fehlingsche Lösung werden beim Erwärmen reduziert. Verwandelt sich beim Erhitzen in ein fahles gelbes Pulver. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Anissäure und Oxalsäure. Färbt Tonerdebeize schwach gelb an. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxalsäure, Ameisensäure und Phlorogluein. Die Spaltung verläuft:

$$\underset{\text{Kämpferid}}{C_{16}H_{12}O_6} + 3\,H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + \underset{\text{Anissäure}}{C_6H_4(OCH_3)COOH} + \underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2OH \cdot COOH}$$

Glykolsäure wird zu Ameisensäure und Oxalsäure oxydiert.

Derivate: Kämpferidmonokaliumsalz $C_{16}H_{11}O_6K \cdot H_2O$. Rein gelb. Kochendes Wasser zersetzt es.

Dibromkämpferid $C_{16}H_{10}O_6Br_2$. Durch Zutropfen von 1 T. Brom zu einer Lösung von 2 T. Kämpferid in Eisessig. Gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol. Schmelzp. unter Zersetzung 224—225°.

Diacetylkämpferid $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$. Durch Kochen von Kämpferid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Schmelzp. 188—189°. Farblose, feine Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Dibenzoylkämpferid $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$. Durch Erhitzen von Kämpferid mit Benzoesäureanhydrid. Gelblichweiße Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol). Schmelzp. 185—186°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

[1]) Brandes, Archiv d. Pharmazie [2] **19**, 52 [1880]. — Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2385 [1881].

[2]) Gordin, Diss. Bern 1897.

[3]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 861 [1899]. — G. Testoni, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 327 [1900].

Triacetylkämpferid $C_{15}H_6O_5(C_2H_3O)_3 \cdot O \cdot CH_3$. Entsteht durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid. Fast vollkommen weiße Nadeln. Schmelzp. 193—194°.

Tribenzoylkämpferid $C_{15}H_6O_5(C_7H_5O)_3 \cdot O \cdot CH_3$. Durch Kochen mit Benzoylchlorid. Weiße, elektrische Krystalle. Schmelzp. 177—178°.

Kämpferiddiäthyläther $C_{16}H_{10}O_6(OC_2H_5)_2$. Entsteht fast ausschließlich beim Äthylieren des Kämpferids. Feine, gelbe, baumwollartige Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 137—139°. Leicht löslich in den organischen Solventien, schwer in Wasser. Mit Kali geschmolzen entsteht Monoäthylphloroglucin und Anissäure. Daneben ein Körper in sehr kleiner Menge gebildet von der Zusammensetzung $C_{15}H_6O_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$, feine, gelbe Nadeln (aus Petroläther). Schmelzp. 125—126°.

Galangin.

Mol.-Gewicht 270,08.

Zusammensetzung: 66,7% C, 3,7% H, 29,6% O.

$$C_{15}H_{10}O_5 + H_2O.$$

```
           O
OH—/\/\C—<phenyl>
   |  |  C—OH
    \/\/
   |   CO
  OH
```

Vorkommen: In dem alkoholischen Extrakt der Galangawurzel[1]) neben Kämpferid (s. dieses) und einem Monoäthyläther[2]).

Bildung: 2'-Oxy-4'-6'-dimethoxychalkon[3]) (I) wird zum entsprechenden Flavanon (II) kondensiert, letzteres in die Isonitrosoverbindung übergeführt,

```
        OH                              O
CH3O—/\/  CH · C6H5          CH3O—/\/\CH · C6H5
     |  |                  →       |  |
     \/\/ CH                        \/\/ CH2
      |  CO                          |  CO
    OCH3                           OCH3
       I                              II
```

sodann wird die Isonitrosoverbindung in Eisessiglösung gekocht mit 10proz. Schwefelsäure und so zum 1, 3-Dimethoxyflavonol gespalten und durch längeres Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure in das Dioxyflavonol[4]) oder Galangin übergeführt.

Darstellung: Siehe Kämpferid. Es wird aus abs. Alkohol zwecks Reinigung umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Die Galangawurzel findet Anwendung als Gewürz, als magenstärkendes und die Eßlust anregendes Mittel innerlich zu 0,5—1,0—1,5 g; als Kaumittel. Wird auch in der Tierheilkunde verwandt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 214—215°[5]). Gelbliche, weiße Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert teilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, wenig in siedendem Chloroform, schwer in Benzol. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien, nur wenig in Soda. Verhält sich gegen Eisenchlorid, Blei-, Kupfer- und Silberlösung wie Kämpferid (s. dieses). Löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die Lösung fluoresciert nicht. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Beim Kochen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,18) und ebenso beim Schmelzen mit Alkali entsteht Benzoesäure und Oxalsäure. Es gibt auf gebeizter Wolle folgende Ausfärbungen:

auf Chrom	olivgelb
„ Tonerde	gelb
„ Zinn	citronengelb
„ Eisen	tiefes Oliv

[1]) Jahns, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 2305, 2807 [1881]; Archiv d. Pharmazie **220**, 16 [1882].

[2]) G. Testoni, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 336 [1900].

[3]) von Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2260 [1899].

[4]) von Kostanecki u. Herstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 318 [1899].

[5]) von Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 2803 [1904].

Derivate: Galanginmonokaliumsalz $C_{15}H_9O_5K \cdot H_2O$. Wird durch Wasser zersetzt.

Triacetat $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Durch Kochen von Galangin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nadeln. Schmelzp. 140—142°. Unlöslich in Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge. Löslich in Alkohol.

Dimethylderivat. Strohgelbe Nadeln. Schmelzp. 142°.

Dibromgalangin $C_{15}H_8Br_2O_5$. Durch Eintröpfeln von 1 T. Brom in eine eisessigsaure Lösung von Galangin. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Kalilauge mit gelber Farbe.

Galanginmonomethyläther $C_{15}H_9O_4(OCH_3)$.

```
              O
OH—/\ /\C—<    >
   |  |  |
   \/ \/C—OCH3
   |   CO
   OH
```

ist enthalten in der Galangawurzel und krystallisiert mit dem Kämpferid (s. dieses) zusammen, aus dem zum Umlösen benutzten Alkohol. Bildet hellgelbe, quadratische Tafeln (aus Methyl-Alkohol). Schmelzp. gegen 300°. Löslich in konz. Kalilauge mit intensiv gelber Farbe. Aus einer Lösung in konz. Natronlauge fällt sogleich das Natriumsalz in feinen, gelben Nadeln aus. Die gelbgefärbte Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt alsbald grüne Fluorescenz. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht Galangin. Liefert bei der Oxydation Benzoesäure und Oxalsäure. Beim Durchsaugen von Luft[1]) durch die alkalische Lösung entsteht Benzoesäure und Phloroglucin.

Diacetylderivat des Galanginmonomethyläthers[2]) $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Entsteht bei ca. 3stündigem Erhitzen des Äthers mit 20 ccm Acetanhydrid. Gelblichweiße Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 175—176°. Addiert 2 Mol. Brom $C_{20}H_{16}O_7Br_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 202°.

Kämpferol, 1, 3, 4′-Trioxyflavonol.

Mol.-Gewicht 286,08.

Zusammensetzung: 62,9% C, 3,5% H, 33,5% O.

$$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O.$$

```
             O
OH—/\ /\C—<    >—OH
   |  |  |
   \/ \/C—OH
   |   CO
   OH
```

Vorkommen: In den Blüten[3]) des „Asbargs“ (Delphinum zalil), in den Blüten von Delphinum consolida[4]) L. Im Indigo[5]) (Polygonum tinctorium, Indigofera arrecta) als Glykosid Kämpferitrin und in Indigofera sumatrana. In den Blättern von Robinia pseudacacia als Glykosid Robinin[6]). In den Blüten[7]) von Prunus spinosa, dem gemeinen Schwarzdorn, neben Quercetin. In Alpinia officinarum[8]). In Rumex ecklonianus[9]).

[1]) A. G. Perkin u. Allison, Journ. Chem. Soc. **81**, 472 [1902].

[2]) Testoni, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 337 [1900].

[3]) A. G. Perkin u. Pilgrim, Journ. Chem. Soc. **73**, 267 [1898].

[4]) A. G. Perkin u. Wilkinson, Journ. Chem. Soc. **81**, 585 [1902].

[5]) Bolley u. Crinsoz, Jahresberichte d. Chemie **1866**, 573. — Henry, Gmelins Handbuch der Chemie **1846**, 50. — Rawson, Journ. Soc. Chem. Ind. **18**, 251 [1899]. — A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. **20**, 172 [1904]; Journ. Chem. Soc. **91**, 435 [1907]; Proc. Chem. Soc. **22**, 198 [1906].

[6]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 473 [1902]. — Zwenger u. Dronke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie Suppl. I, 263 [1861].

[7]) A. G. Perkin u. Phipps, Journ. Chem. Soc. **85**, 56 [1904].

[8]) N. Waliaschko, Archiv d. Pharmazie **247**, 447 [1909].

[9]) Frank, Tutin u. Clewer, Journ. Chem. Soc. **97**, 1—11 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 935.

Bildung: Durch Kochen von Kämpferid mit Jodwasserstoffsäure[1]). Ferner: 2'-Oxy-4', 6', 4-trimethoxychalkon[2]) wird in alkoholischer Lösung mit 10proz. Schwefelsäure 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, es verwandelt sich unter Ringschluß in 1, 3, 4'-Trimethoxyflavanon (II)

$$CH_3O-C_6H_2(OH)(OCH_3)-CO-CH=CH-C_6H_4-OCH_3 \quad (I) \rightarrow \quad (II)$$

CH₃O—, O, CH—, —OCH₃, CH₂, CO, OCH₃ — I, II

Dieses Flavanon geht, in siedender, alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure versetzt, in das Isonitroso-1, 3, 4'-Trimethoxyflavanon (III) über.

CH_3O—, O, CH—C₆H₄—OCH_3, C=NOH, CO, OCH_3

III

In Eisessiglösung mit 10proz. Schwefelsäure gekocht, geht die Isonitrosoverbindung in das 1, 3, 4'-Trimethoxyflavonol (IV) über.

CH_3O—, O, C—C₆H₄—OCH_3, C—OH, CO, OCH_3

IV

Durch längeres Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure wird es vollständig entmethyliert; über die Acetylverbindung gereinigt, erhält man das 1, 3, 4'-Trioxyflavonol, das Kämpferol (V).

OH—, O, C—C₆H₄—OH[3]), C—OH, CO, OH

V

Darstellung: Der Extrakt der Blüten[4]) von Delphinium consolida wird in kochendem Wasser gelöst (100 g in $4^1/_2$ l) und nach Zugabe von 30 ccm Schwefelsäure von einem schmierigen Niederschlage und einer ziemlich beträchtlichen Menge Gips filtriert. Die heiße Flüssigkeit wird nach Zusatz von 100 ccm Schwefelsäure 1 Stunde gekocht. Beim Stehen über Nacht scheidet sich ein dunkler, harziger Niederschlag ab, der den Farbstoff enthält, der mit Alkohol ausgezogen wird. Der alkoholische Extrakt wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Zugabe von Äther, der ein teeriges Produkt ausfällt, wird mit Wasser gewaschen, bis keine Verunreinigungen sich mehr ausscheiden. Die nach dem Verdunsten des Äthers entstandene halb krystallinische Masse wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 276—277°. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol, ebenso in Alkalien mit gelber Farbe. Alkoholisches Bleiacetat gibt einen orangefarbigen Niederschlag, Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nach einiger Zeit blau. Beim

[1]) Gordin u. v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 3723 [1904]. — Gordin. Diss. Bern 1897.

[2]) v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 792 [1904].

[3]) v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 2302 [1895]. — v. Kostanecki u. Herstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 318 [1899].

[4]) A. G. Perkin u. E. J. Wilkinson, Journ. Chem. Soc. **81**, 585 [1902].

Schmelzen mit Alkali entsteht Phloroglucin und Paraoxybenzoesäure. Auf gebeizter Wolle gibt er folgende Ausfärbungen:

auf Chrom	braungelb
„ Tonerde	gelb
„ Zinn	citronengelb
„ Eisen	tiefes Olivbraun

Mit Kaliumacetat entsteht in heißer alkoholischer Lösung ein gelbes Kaliumsalz $KC_{15}H_9O_6$, das durch Wasser zersetzt wird; ebenso erhält man mit Schwefelsäure ein Sulfat $H_2SO_4 \cdot C_{15}H_{10}O_6$, das orangerote, glitzernde Nadeln bildet. Das Hydrobromid $C_{15}H_{10}O_6 \cdot HBr$ und das Hydrochlorid $C_{15}H_{10}O_6HCl$ sind sehr unbeständig.

Derivate: **Tribromkämpferol** $C_{15}H_7O_6Br_3$. Aus Kämpferol mit Brom in Eisessiglösung. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 275—277. Schwer löslich in heißer Essigsäure, löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe.

Tetraacetylkämpferol $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$. Farblose Nadeln. Schmelzen bei 116°, sind vollkommen flüssig bei 120°, werden bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmelzen noch einmal bei 181—182°.

Methyläthertribenzoylkämpferol[1]) $C_{15}H_6O_5(C_7H_5O)_3(OCH_3)$. Entsteht durch Behandeln von Kämpferid mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Weiße Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp. 177—178°.

Kämpferitrin, Glykosid des Kämpferols.

Mol.-Gewicht 578,24.
Zusammensetzung: 56,1% C, 5,2% H, 38,7% O.

$$C_{27}H_{30}O_{14} \cdot 3\tfrac{1}{2}\, H_2O.$$

Vorkommen: In den Blättern von Indigofera[2]) arrecta als Glucosid.

Darstellung: Die Blätter der Pflanze werden 6 Stunden mit dem 10fachen Gewichte kochenden Wassers ausgezogen. Der Extrakt wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in kochendem Alkohol (nach dem Vermischen mit Sand) aufgenommen. Nach dem Konzentrieren wird die alkoholische Lösung mit Wasser behandelt, auf ein kleines Volumen eingedampft und filtriert. Beim Stehen scheiden sich aus dem Filtrat Krystalle ab, die zuerst mit Chloroform gewaschen, dann mehrfach mit Wasser und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, farblose Nadeln, die beim Erhitzen bei 190—192° weich werden und bei 201—203° schmelzen. Das Krystallwasser entweicht bei 100°; beim Stehen an feuchter Luft wird es wieder aufgenommen. Nicht leicht löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol. Alkalien färben diese Lösung schwach gelb. Wässeriges Bleiacetat gibt keinen, Bleiessig aber einen schön gelben Niederschlag; Eisenchlorid erzeugt eine grünbraune Färbung. Mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es gespalten in Kämpferol und Rhamnose:

$$C_{27}H_{30}O_{14} + 4\, H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 2\, C_6H_{14}O_6.$$

Robinin, Glykosid des Kämpferols.

Mol.-Gewicht 740,32.
Zusammensetzung: 53,5% C, 5,4% H, 41,1% O.

$$C_{33}H_{40}O_{19} + 8\, H_2O.$$

Vorkommen: In den Blättern[3]) von Robinia pseudacacia neben Acacetin (s. dieses).

Darstellung: Die Akazienblüten[4]) werden 4 Stunden lang mit dem 10fachen Gewichte kochenden Alkohols digeriert; der Rückstand wird ausgepreßt und noch einmal auf ähnliche

[1]) Testoni, Gazzetta chimica ital. **30**, II, 332 [1900].
[2]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **91**, 435 [1907]; Proc. Chem. Soc. **20**, 172 [1904]; **22**, 198 [1906].
[3]) Zwenger u. Dronke, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. I, 263 [1861].
[4]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 473 [1902].

Weise behandelt. Beim Erkalten scheidet sich aus dem schwach grünen Extrakte ein Wachs aus, von dem abfiltriert wird. Nun wird etwas eingedampft, in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt, der Alkohol wird vorher durch Destillation entfernt. Die sich beim Stehen der Lösung ausscheidenden Krystalle werden mit einer Mischung von Chloroform und Alkohol gewaschen und darauf mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 196—197°. Blaßgelbe Nadeln. 190 g Blüten liefern 1,76 g rohes Robinin. Trocknes Robinin enthält 8 Mol. Krystallwasser. Es besitzt fast keine färbenden Eigenschaften. Mit verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden gekocht wird es gespalten:

$$C_{33}H_{40}O_{19}\,^{1)} + 3\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2\,C_6H_{12}O_5 + C_{15}H_{10}O_6$$

in 1 Mol. Galaktose, 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Kämpferol.

Farbstoff aus Scutellaria altissima.

Scutellareïn.

Mol.-Gewicht 286,08.
Zusammensetzung: 62,9% C, 3,5% H, 33,5% O.

$$C_{15}H_{10}O_6.$$

O
HO— C—OH
C— —OH (?)
CO
OH

Vorkommen: In den Blüten[2]) und Blättern von Scutellaria altissima als Glykosid Scutellarin.

Darstellung: Durch Einwirkung von 30—40 proz. Schwefelsäure auf das Scutellarin (s. dieses).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, krystallinische Substanz. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Alkohol; in Kalilauge mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat einen gelbroten Niederschlag, mit Eisenchlorid eine rotbraune, mit Barytwasser eine smaragdgrüne Färbung. Bei der Kalischmelze entsteht Paraoxybenzoesäure und Phloroglucin.

Scutellarin.

Mol.-Gewicht 464,16.
Zusammensetzung: 54,3% C, 4,3% H, 41,4% O.

$$C_{21}H_{20}O_{12} + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Vorkommen: In den Blüten und Blättern[2]) von Scutellaria altissima.

Darstellung: Aus einem mit 1% seines Volumens versetzten wässerigen Extrakte der Blüten und Blätter von Scutellaria scheiden sich beim Stehen gelbe bis braune Nadeln, das rohe Scutellarin, aus, das aus viel Alkohol umkrystallisiert wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. liegt über 310°. Mikroskopische, hellgelbe Nädelchen. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in heißem Eisessig. Die alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat einen roten Niederschlag, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne, beim Erwärmen rote Färbung. Mit alkoholischer Kalilauge, Barytwasser und mit den Alkaliacetaten entstehen rotgelbe Niederschläge, die an der Luft spinatgrün werden, dieselbe Grünfärbung erfolgt sogleich auf Zusatz eines Oxydationsmittels. In wässerigen Laugen, in Ammoniak und in den Alkalicarbonaten löst es sich mit tiefgelber Farbe, durch Säuren wird es daraus gefällt. Diese Lösungen reduzieren beim Kochen ammoniakalische Silber- und Fehlingsche Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit roter Farbe ohne Fluorescenz. Rauchende Salz- und

[1]) N. Waliaschko, Archiv d. Pharmazie **242**, 383 [1904]; Chem.-Ztg. (Köthen) **33**, 634 [1909].
[2]) Molisch u. Goldschmiedt, Wiener Monatshefte **22**, 682 [1901].

Bromwasserstoffsäure, sowie konz. Schwefelsäure fällen aus einer Lösung oder Suspension in Eisessig gelbe oder orangerote, krystallinische Salze, die durch Wasser zerlegt werden. Die Schwefelsäureverbindung (aus Eisessig mit Schwefelsäure) liefert bei der Zersetzung mit Wasser Scutellarein, ebenso entsteht Scutellarein beim Kochen mit 30—40 proz. Schwefelsäure. Bei der Kalischmelze liefert es neben einem noch unbekannten Körper Paraoxybenzoesäure.

Derivate: **Acetylscutellarin.** Weiße Krystalle. Schmelzp. 267° (unter Zersetzung).

Farbstoff aus Lotus arabicus.

Glucosid Lotusin.

Mol.-Gewicht 637,28.
Zusammensetzung: 52,7% C, 4,8% H, 40,2% O, 2,2% N.

$$C_{28}H_{31}O_{16}N.$$

$C_{11}H_{21}O_{10}CH(CN)—O—$ [Ring mit O, OH, CO] $—C_6H_3(OH)_2$ (Strukturformel: O, OH, OH; OH, CO)

Vorkommen: In dem Safte von Lotus arabicus[1]) L., ein kleines Kraut mit roten Blüten.

Darstellung: Die getrocknete Pflanze wird mit Methylalkohol extrahiert, das Dekokt eingedampft, mit Wasser von Chlorophyll und Harz befreit und dann mit Bleiacetat behandelt zur Entfernung von Gerbstoffen, Gummi usw. Die wässerige gelbe Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft; der sirupöse Rückstand scheidet bei längerem Stehen gelbe Nadeln ab, die durch Aufstreichen auf porösen Ton von den nicht krystallisierenden Anteilen getrennt werden; sie werden dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Die ganze Pflanze enthält ein starkes Gift, das für die Tiere tödlich ist, wenn auch einige in Ägypten einheimische Tiere gegen dasselbe immun geworden sind.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Nadeln von bitterem Geschmack. Durch Bleiacetat wird es nicht gefällt. Salzsäure spaltet es unter Bildung von Lotoflavin, Glucose und Blausäure.

$$C_{28}H_{31}O_{16}N + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_6 + HCN.$$

Von Schwefelsäure wird es nicht gespalten. Bei der Hydrolyse mit Säuren zerfällt es:

$$C_{28}H_{31}O_{16}N + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Lotoflavin}}{C_{15}H_{10}O_6} + HCN.$$

Maltose wird sofort weiter gespalten in Glucose, während die Hydrolyse mit Alkalien Lotusinsäure entstehen läßt. Diese Säure $C_{28}H_{32}O_{18}$ wird durch Mineralsäuren weiter gespalten zu

$$C_{28}H_{32}O_{18} + H_2O = \underset{\text{Lotoflavin}}{C_{15}H_{10}O_6} + \underset{\text{Maltosecarbonsäure}}{C_{13}H_{24}O_{13}}$$

und die Maltosecarbonsäure zerfällt sogleich weiter zu Glucose und Heptoglucinsäure.

Lotusinsäure.

$$C_{28}H_{32}O_{18}.$$

$C_{11}H_{21}O_{10}CH\cdot(COOH)\cdot O—$ [Ring mit O, OH, CO] $—C_6H_3(OH)_2$ (Strukturformel: O, OH, OH; OH, CO)

Entsteht, wenn man das Glykosid Lotusin in 20 proz. alkoholische Kalilauge einträgt; es löst sich unter Ammoniakentwicklung auf. Es fällt dann ein in gelben Nadeln krystallisierendes

[1]) Dunstan u. Henry, Philos. Trans. Roy. Soc. London **194**, 515 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 593.

Kaliumsalz aus. Die Säure ist einbasisch. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure und unter Eindampfen scheiden sich die gelben Nadeln des Lotoflavins ab. Daneben entstehen Glucose und Glucoheptonsäure $CH_2OH(CHOH)_5—COOH$. Die hydrolytische Spaltung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{28}H_{32}O_{18} + 2\,H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_8\,.$$

Lotoflavin, 1, 3, 2′, 4′-Tetraoxyflavon.

Mol.-Gewicht 286,08.

Zusammensetzung: 62,9% C, 3,5% H, 33,5% O.

$$C_{15}H_{10}O_6\,.$$

```
                      OH
             O        |
OH—/\/\—/‾‾‾‾\—OH
   |  ||   \____/
   \/\/CH
   |  CO
   OH
```

Vorkommen: Als Glykosid[1]) Lotusin (s. dieses) im Saft von Lotus arabicus.

Darstellung: Die nicht krystallisierenden Anteile bei der Darstellung des Glykosides Lotusin (s. dieses) werden mit Salzsäure erwärmt und von dem sich absetzenden Harze rasch filtriert. Aus dem Filtrate krystallisieren dann die Nadeln des Farbstoffes aus, die aus kochendem Eisessig umkrystallisiert werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. nicht scharf oberhalb 200°. Glänzende gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Äther und Petroläther; leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig und Alkalilaugen mit schöner gelber Farbe. In der alkoholischen Lösung erzeugen lösliche Blei- und Bariumsalze orangerote Niederschläge. Mit Alkali geschmolzen, erhält man Phloroglucin und β-Resorcylsäure:

```
        OH                                            OH
     O   |                                             |
OH—/\/\C—/‾‾‾\—OH = OH—/\—OH   und   HOOC—/‾‾‾\—OH
   | |  \___/          |  |                \___/
   \/\/CH              \/
   |  CO               |
   OH                  OH
```

Derivate: Tetraacetyllotoflavin $C_{15}H_6O_2(C_2H_3O_2)_4$. Entsteht bei 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 176—178°.

Trimethyläther des Lotoflavins $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_3$. Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf Lotoflavin entstehen zwei isomere Trimethyläther, die durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol getrennt werden können. Die α-Form bildet Rosetten von glänzend gelber Farbe. Schmelzp. 125°. Die β-Form krystallisiert in seideglänzenden Nadeln von Altgoldfarbe. Ist leichter löslich. Schmelzp. 175°. Beim Kochen mit Methylalkohol längere Zeit wird sie in die α-Form übergeführt.

Acetyltrimethyllotoflavin $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_3 \cdot C_2H_3O_2$. Beim Behandeln der beiden Trimethyläther mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Blaßgelbe Nadeln. Schmelzp. 147°.

Farbstoff der Thujablätter.

Thujin.

Mol.-Gewicht 454,18.

Zusammensetzung: 52,9% C, 4,8% H, 42,3% O.

$$C_{20}H_{22}O_{12}\,.$$

Vorkommen: In den grünen Teilen des Lebensbaumes[2]), Thuja occidentalis.

[1]) Dunstan u. Henry, Chem. Centralbl. **1901**, II, 593.

[2]) Rochleder u. Kawalier, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **29**, 10 [1858]; Journ. f. prakt. Chemie **74**, 8 [1858].

Darstellung: Das Laub wird mit Alkohol ausgekocht, beim Erkalten scheidet sich etwas Wachs aus, von dem abfiltriert wird. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Bleizucker versetzt und von ausgefällten Verunreinigungen abfiltriert. Das klare, braune Filtrat wird mit neutralem Bleiacetat behandelt, der gelbe Niederschlag in verdünnter Essigsäure gelöst, filtriert und das Filtrat mit basischem Bleiacetat gefällt. Der gelbe Niederschlag wird in Wasser verteilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei (durch Einleiten von Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit) wird im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft. Die sich ausscheidenden gelben Krystalle werden so oft aus verdünntem, kochenden Alkohol umkrystallisiert, bis sie mit Ammoniak versetzt keine grüne Färbung mehr annehmen, dann sind sie frei vom Thujetin.

Physiologische Eigenschaften: Es hat adstringierenden Geschmack.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, citronengelbe, mikroskopische vierseitige Tafeln. Wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Alkalien gelb, bei Luftzutritt braunrot gefärbt; Eisenchlorid erzeugt eine dunkelgrüne Färbung. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird es vorübergehend grün und dann gelb gefärbt. Gibt mit Bleisalzen eine gelbe Fällung. Mit Barytwasser entsteht ein grüner Niederschlag. Mit Baryt gekocht entsteht Zucker und Thujetinsäure. In alkoholischer Lösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gekocht wird es in Thujigenin und Glucose gespalten.

$$C_{20}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{12}O_7\,; \quad C_{14}H_{12}O_7 + H_2O = \underset{\text{Thujetin}}{C_{14}H_{14}O_8}\,.$$

Thujetin.

Mol.-Gewicht 310,11.

Zusammensetzung: 54,2% C, 4,5% H, 41,3% O.

$C_{14}H_{14}O_8$.

Darstellung: Bei längerem Kochen einer weingeistigen Lösung von Thujin mit verdünnten Säuren scheidet sich Thujetin in gelben Krystallen ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung wird von Ammoniak prachtvoll blaugrün, von Eisenchlorid tintenartig gefärbt; Kalilauge erzeugt eine grüne Färbung, die allmählich beim Stehen an der Luft in Gelb und Rotbraun übergeht, Säuren fällen daraus einen roten Körper. Gibt mit Barytwasser einen grünen, mit Bleiacetat und Bleizucker einen roten Niederschlag. Zinnchlorid färbt intensiv gelb und Silbernitrat gibt einen schwarzgrauen Niederschlag. Mit Barytwasser längere Zeit gekocht entsteht Thujetinsäure.

Thujetinsäure.

$C_{28}H_{22}O_{13}$.

Beim Kochen von Thujin oder Thujetin mit Barytwasser. Citronengelbe, mikroskopische Nadeln. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Thujigenin.

$C_{14}H_{12}O_7$.

Vorkommen: Findet sich in sehr kleinen Mengen in den grünen Teilen von Thuja occidentalis.

Darstellung: Man versetzt das bei der Darstellung von Thujin (s. dieses) erhaltene Filtrat mit verdünnter Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheidet sich Thujigenin ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Ammoniak blaugrün.

Derivate: **Acetylthujigenin** $C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_7$. Durch Erhitzen von Thujigenin mit Acetylchlorid. Harzartig; leicht löslich in Alkohol.

Farbstoff der Baumwollblüten.

Die Baumwollblüten färben auf gebeizter Wolle:

auf Tonerde	dunkles Gelb
„ Zinn	orangebraun
„ Chrom	dunkles Braungelb
„ Eisen	dunkles Olive

Gossypetin.

Mol.-Gewicht 318,08.
Zusammensetzung: 56,6% C. 3,1% H, 40,3% O.

$C_{15}H_{10}O_8$ [1]).

```
                    OH       OH
              O      |        |
OH—/\/\C—CH—<      >—OH (?)
OH—\/\/C—H
           CO
```

Vorkommen: In den Blüten der Baumwolle[2]) (Gossypium herbaceum), und zwar größtenteils als Glykosid. In den Blüten von Hibiscus sabdariffa neben Hibiscetin und Quercitin[2]).

Darstellung: Die Blüten der Baumwolle werden mit kochendem Alkohol ausgezogen, der Extrakt wird auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser behandelt und mit Äther zur Entfernung von Wachs und Chlorophyll ausgeschüttelt. Die braune, wässerige Lösung, das Glykosid enthaltend, wird nun etwa eine halbe Stunde mit etwas Schwefelsäure im Kochen gehalten. Der beim Abkühlen als gelbgrüner flockiger Niederschlag ausfallende rohe Farbstoff wird abgesogen und auf Ton gepreßt. Er wird in Alkohol aufgenommen, in Äther gegossen zur Abscheidung einer teerigen Masse, die klare Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, bis die Waschwässer nicht mehr gefärbt sind. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird er aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzend gelbe Nadeln. Scheinen bei 295 bis 300° zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. In Alkalien und Ammoniak zuerst mit orangeroter Farbe löslich, die sich bald in Grün und dann in Schmutzigbraun verwandelt, besonders beim Schütteln oder Verdünnen mit Wasser. Alkoholische Eisenchloridlösung erzeugt eine dunkelolivgrüne Färbung, alkoholische Lösung von Bleiacetat in der Kälte einen tiefroten Niederschlag, der beim Kochen schmutzigbraun wird. Schwefelsäure bewirkt eine Lösung von orangeroter Farbe. Bei der Alkalischmelze entsteht Phloroglucin und Protocatechusäure. Es gibt auf gebeizter Wolle folgende Ausfärbungen:

auf Tonerde	blasses Orangebraun
„ Zinn	orangerot
„ Chrom	dunkelbraun
„ Eisen	dunkles Olivbraun

Bei Anwesenheit von Kalk im Färbebad gibt es auf gebeizter Wolle:

auf Tonerde	tiefes Gelbolive

und auf Baumwolle mit und ohne Zusatz von Kalk dasselbe Gelbolive, ein Zusatz von Essigsäure ergibt ein Braunorange.

Derivate: **Gossypetinsulfat** $C_{15}H_{10}O_8 \cdot H_2SO_4$. Beim Versetzen einer kochenden Lösung von Gossypetin in Eisessig mit Schwefelsäure. Orangerote Nadeln. Wasser zersetzt es sofort.

Gossypetinchlorhydrat $C_{15}H_{10}O_8 \cdot HCl$. Orangerote Nadeln.

Gossypetinjodhydrat $C_{15}H_{10}O_8 \cdot HJ$. Feine, orangerote Nadeln, beständiger als das Chlorhydrat.

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **95**, 1855 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 288.
[2]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 826 [1899].

Monokaliumsalz des Gossypetins $C_{15}H_9O_8K$. Aus einer kochenden alkoholischen Lösung durch Versetzen mit Kaliumacetat. Orangegelbes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. Kochendes Wasser löst es unter hydrolytischer Spaltung.

Hexaacetylgossypetin $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$. Entsteht beim 6 stündigen Kochen des Gossypetins mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln. Schmelzp. 229—230°. Leicht löslich in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

Gossypitrin.[1]

$C_{21}H_{20}O_{13}$.

Vorkommen: In den Baumwollblüten neben den Glucosiden Quercimeritrin und Isoquercitrin (s. diese).

Darstellung: Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen von Quercimeritrin (s. dieses) erhält man in geringer Menge das Glucosid Gossypitrin.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Blaß orangegelbe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp. 200—202°. Schwer löslich in abs. Alkohol und Essigsäure. Gibt mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Liefert bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure Gossypetin.

Hibiscetin.

Vorkommen: In Hibiscus sabdariffa[2] neben Gossypetin (s. oben) und Quercitin.

Darstellung: Der wässerige Extrakt der Blüten von Hibiscus sabdariffa wird nach dem Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure durch Äther ein Gemisch von Farbstoffen entzogen und zwar neben Gossypetin das schwer lösliche Hibiscetin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. ca. 340° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkali mit gelber Farbe. Liefert ein schwer lösliches, farbloses Acetylderivat vom Schmelzp. 238—239°.

Farbstoff Fukugi.

Fukugetin.

Mol.-Gewicht 312,09.
Zusammensetzung: 65,4% C, 3,8% H, 30,8% O.

$C_{17}H_{12}O_6$.

Vorkommen: In Japan als Holz eines Baumes.

Darstellung: Das gepulverte Material[3] (410 g) wird mit der 10fachen Menge kochenden Wassers extrahiert, darauf wird die Lösung 2 Stunden lang mit 100 ccm Salzsäure (zur Zersetzung des Glykosides) gekocht. Es scheidet sich eine schmierige Masse ab, die nach dem Trocknen auf Ton mit kochendem Alkohol extrahiert wird. Der Extrakt wird mit viel Äther versetzt zur Abscheidung harziger Verunreinigungen. Nach dem Verdunsten der Mutterlauge scheidet sich der Farbstoff in reinerer Form ab, der in Alkohol gelöst und mit Bleiacetat versetzt wird. Das Filtrat von einem gelben Bleilack wurde in Äther gegossen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Zur Trockne eingedampft, scheiden sich Krystalle aus, die mit Äther gewaschen und aus verdünntem Äthyl- und darauf aus Methylalkohol umkrystallisiert werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 288—290°. Kleine, prismatische, kanariengelbe Krystalle. Das aus verdünntem Alkohol krystallisierte Produkt enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Leicht löslich in kaltem Alkohol, in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Erwärmt man die Lösung in Schwefelsäure, so wird die Farbe zuerst dunkel violettrot und schließlich orangebraun; mit Wasser verdünnt, scheidet sich ein amorpher, brauner Niederschlag aus, löslich in Alkalien mit dunkelroter Farbe. Bleiacetat erzeugt in einer alkoholischen Lösung einen orangegelben Niederschlag, Eisenchlorid eine braunschwarze

---

[1] A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **95**, 2181 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 666.
[2] A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **95**, 1855—1860 [1909]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 288.
[3] A. G. Perkin u. Phipps, Journ. Chem. Soc. **85**, 56 [1904].

Färbung. Alkoholische Kaliumacetatlösung gibt dagegen ebensowenig ein Salz wie die Mineralsäuren. Der Körper enthält keine Methoxylgruppen. Bei der Kalischmelze entsteht Phloroglucin und Protocatechusäure. Auf gebeizter Wolle gibt es folgende Ausfärbungen:

auf Chrom	dunkles Orangegelb
„ Aluminium	orangegelb
„ Zinn	helles Gelb
„ Eisen	olivbraun

Derivate: **Dibromfukugetin** $C_{17}H_{10}O_6Br_2$. Zu einer Lösung von 1 g Brom in Eisessig wird 1 g Fukugetin gegeben, nach 24stündigem Stehen wird das Produkt auf Ton gestrichen, mit Eisessig zerrieben, einige Male mit Eisessig gewaschen und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Kleine, flache Nadeln. Schmelzp. bei 280°. Leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in Eisessig.

Gelbholz.

Das Gelbholz, das Stammholz des Färbermaulbeerbaumes, findet in der Technik seine Hauptverwendung in der Wollfärberei zum Nuancieren und als Untergrund für Schwarz. Sein färbender Bestandteil ist neben Maclurin das Morin. Es gibt auf gebeizter Wolle folgende Ausfärbungen:

auf Tonerde	gelbes Olive
„ Chrom	kräftiges Braungelb
„ Zinn	helles Gelb
„ Eisen	dunkles Olivbraun

Morin, 1, 3, 3′, 4′-Tetraoxyflavonol.

Mol.-Gewicht 302,08.
Zusammensetzung: 59,6% C, 3,3% H, 37,1% O.

$C_{15}H_{10}O_7$ [1] $+ 2\,H_2O$.

```
                          OH
              O           |
   OH—/\/\C—<    >—OH
      |  |  C—OH
      \/\/
      |  CO
      OH
```

Vorkommen: Im Gelbholze[2]) (murier des teinturiers, bois jaune, yellow wood), dem Stammholze des Färbermaulbeerbaumes, Morus tinctoria, teils frei, teils an Kalk gebunden neben Maclurin. Im Holze von Atrocarpus[3]) integrifolia, dem „Jack-Baume" („Jack fruit tree") neben Cyanomaclurin.

Bildung: Je 5 g 2′-Oxy-4′, 6′, 2, 4-tetramethoxychalkon[4]) (I)

```
   CH3O—/\/OH
        |  |                 OCH3
        |  |                  \
        \/\CO—CH=CH—<    >—OCH3
        |
       OCH3
                     I
```

---

[1]) A. G. Perkin u. Pate, Journ. Chem. Soc. **67**, 649 [1895]. — A. G. Perkin u. Bablich, Journ. Chem. Soc. **69**, 792 [1896]. — Loewe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **14**, 112 [1875].

[2]) Chevreul, Leçons de Chimie appliquée a la teinture **2**, 150. — Wagner, Journ. f. prakt. Chemie [1] **51**, 82 [1847]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **76**, 347 [1850]; **80**, 315 [1851]. — Hlasiwetz u. Pfaundler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 351 [1863]; Jahresberichte d. Chemie **1864**, 556.

[3]) A. G. Perkin u. Cope, Journ. Chem. Soc. **67**, 937 [1895].

[4]) v. Kostanecki, Lampe u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 625 [1906].

in 1 l Alkohol gelöst werden mit 30 g Salzsäure und 90 g Wasser während 24 Stunden erhitzt. Es bildet sich nur ein kleiner Teil 1, 3, 2′, 4′-Tetramethoxyflavanon (II), während die Hauptmenge unverändert bleibt.

```
                    OCH3
          O        \
CH3O—   /\/\CH—<      >—OCH3
        |  | |CH2
         \/\/
         | CO
       OCH3
              II
```

Dieser Körper wird mittels Amylnitrit und starker Salzsäure in siedender alkoholischer Lösung in die Isonitrosoverbindung übergeführt. Das durch Lösen in Natronlauge vom unangegriffenen Flavanon befreite α-Isonitroso-1, 3, 2′, 4′-tetramethoxylflavanon (III)

```
                    OCH3
          O        \
CH3O—   /\/\CH—<      >—OCH3
        |  | |C=NOH
         \/\/
         | CO
       OCH3
              III
```

wird in Eisessig aufgelöst und kurze Zeit mit 10proz. Schwefelsäure aufgekocht. Auf Wasserzusatz erhält man eine stickstofffreie Substanz, die einen Morintrimethyläther vorstellt. Aus diesem Äther entsteht mit Jodwasserstoff 1, 3, 2′, 4′-tetraoxyflavonol, das Morin (IV)

```
                 OH
          O     \
OH—     /\/\C—<      >—OH
        |  | ||C—OH
         \/\/
         | CO
        OH
              IV
```

Darstellung: Der technische Gelbholzextrakt[1]) wird mit dem gleichen Volumen salzsäurehaltigen Wassers durchgerührt. Man läßt absitzen, kocht die tiefgelbe, klare Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand in der gleichen Weise mit angesäuertem Wasser, bis die Flüssigkeit nunmehr schwach gelb ist. Er wird abgepreßt und getrocknet. Das Rohprodukt wird in heißem Alkohol gelöst und mit einem Zehntel seines Volumens heißen Wassers versetzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene, krystallinische reine Morin wird abfiltriert, das Filtrat am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, neuerdings mit einer geringen Menge Wasser versetzt und zum Krystallisieren hingesetzt. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis keine krystallinischen Produkte sich mehr ausscheiden. Zur vollkommenen Reinigung[2]) stellt man das Hydrobromid dar, wäscht dieses mit Essigsäure und zerlegt es durch heißes Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 285° [3]) (aus Eisessig); bei höherer Temperatur sublimiert es unter Zersetzung. Glänzende, farblose Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem (1 T. in 4000 T. H_2O bei 20° C) und wenig löslich in heißem (1 T. in 1600 T. H_2O bei 100° C) Wasser[4]). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure; unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. Alkalien und alkalisch reagierende Salze derselben lösen es mit tiefgelber Farbe auf, Säuren fällen es aus. Die ammoniakalische Lösung reduziert Silber- und Fehlingsche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelolivgrün. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und 2, 4-Dibenzoesäure. Bei der Kalischmelze[5]) entstehen Phlorogluein, 2, 4-Dioxybenzoesäure

[1]) Benedikt u. Hazura, Monatshefte f. Chemie **5**, 165, 667 [1884].
[2]) A. G. Perkin u. Pate, Journ. Chem. Soc. **67**, 649 [1895].
[3]) A. G. Perkin u. Bablich, Journ. Chem. Soc. **69**, 792 [1896].
[4]) Wagner, Jahresber. d. Chemie **1850**, 529.
[5]) A. G. Perkin u. Bablich, Journ. Chem. Soc. **69**, 797 [1896].

und Resorcin neben etwas Oxalsäure. Mit Sand gemischt destilliert[1]) entsteht Resorcin und Paramorin. Auf gebeizter Wolle gibt es folgende Ausfärbungen[2]):

auf Chrom . . . . olivgelb
„ Tonerde . . . . stumpfes Gelb
„ Zinn . . . . kräftiges Gelb
„ Eisen . . . . tiefes Olivbraun

Derivate: Dimethylmorin[3]) $C_{15}H_8O_5(OCH_3)_2$. Entsteht, neben Dimethyläther-2, 4-Dioxybenzoesäure, bei 24stündigem Erhitzen auf 100° von 1 T. Morintetramethyläther mit 10 T. alkoholischem Kali. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 225—227°. Löslich in Alkalien.

Tetramethylmorin $C_{15}H_6O_3(OCH_3)_4$. Durch mehrtägiges Erwärmen von Morin mit einem Überschuß von Kali und Jodmethyl in Holzgeistlösung. Schwach gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp. 131—132°. Wenig löslich in Alkohol.

Monoacetyltetramethylmorin $C_{15}H_5O_2(OCH_3)_4(OC_2H_3O)$. Aus dem Tetramethyläther[3]), Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln. Schmelzp. 167°. Wenig löslich in Alkohol.

Tetraäthylmonoacetylmorin $C_{15}H_5O_2(OC_2H_5)_4(C_2H_3O)$. Durch mehrstündiges Kochen[4]) von Morintetraäthyläther mit Essigsäureanhydrid und Versetzen der bis auf ein kleines Volumen eingedampften Lösung mit dem doppelten Volumen Holzgeist. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 121—123°.

Morintetraäthyläther $C_{15}H_6O_3(OC_2H_5)_4$. Durch Verseifen des Acetylderivates mit alkoholischem Kali. Blaßgelbe, prismatische Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 126—128°. Wenig löslich in kaltem Methylalkohol.

Tetraacetylmorin $C_{15}H_6O_7(C_2H_3O)_4$. Durch Einwirken von Essigsäureanhydrid auf Monokaliummorin bei gewöhnlicher Temperatur. Farblose Nadeln. Schmelzp. 142—145°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetrabrommorinäthyläther $C_{15}H_5Br_4O_6(OC_2H_5) + 4\,H_2O$. Bei der Einwirkung von Brom auf in Alkohol gelöstes Morin. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Verliert im Vakuum oder bei 100° 2 Mol. Krystallwasser[5]). Schmelzp. 155°. Löst sich in konz. Schwefelsäure schwarzbraun, beim Erwärmen grünblau. Wird durch Jodwasserstoff in Morin verwandelt.

Acetyltetrabrommorinäthyläther $C_{15}H_5Br_4O_2(OC_2H_3O)_4 \cdot OC_2H_5$. Wird beim Kochen des bei 100° getrockneten Tetrabromäthyläthers mit Essigsäureanhydrid[5]) erhalten. Schmelzp. 116—120°.

Tetrabrommorin $C_{15}H_6Br_4O_7$. Durch Behandeln des Äthyläthers mit Zinnchlorür und Salzsäure[6]); oder einfacher durch Bromieren[3]) von in Eisessig suspendiertem Morin. Feine farblose Nadeln. Schmelzp. 258°. In konz. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe löslich. Wird bei 110° wasserfrei. Löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt Seide und Wolle in schwach saurem Bade direkt gelb an ohne Beize.

Pentacetyltetrabrommorin $C_{15}HBr_4O_2(OC_2H_3O)_5 + 2\,H_2O$. Aus Tetrabrommorin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 192 bis 194°.

Morinkalium $C_{15}H_9O_7K$. Bei Behandlung einer alkoholischen Morinlösung mit Kaliumacetat[7]). Glänzende, orangefarbige Nadeln.

Morinnatrium[7]) $C_{15}H_9O_7Na$. Orangefarbene Nadeln.

Morinsulfosäure $C_{15}H_9O_7SO_3H + 2\,H_2O$. Beim Erwärmen von Morin mit konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Gallertartige, aus feinen Nadeln bestehende Masse (aus Wasser), getrocknet ein bräunlichgelbes Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther. Mit Brom entsteht damit Tribromphloroglucin.

---

1) Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 606 [1875].
2) A. G. Perkin u. Wilkinson, Journ. Chem. Soc. **81**, 589 [1902].
3) A. G. Perkin u. Bablich, Journ. Chem. Soc. **69**, 797 [1896].
4) A. G. Perkin u. Phipps, Journ. Chem. Soc. **85**, 61 [1904].
5) Herzig, Monatshefte f. Chemie **18**, 700 [1897].
6) Benedikt u. Hazura, Monatshefte f. Chemie **5**, 165, 667 [1884].
7) A. G. Perkin u. Wood, Proc. Chem. Soc. **1897/98**, 56.

Anhydromorinsulfat $C_{15}H_8O_6 \cdot H_2SO_4$. Entsteht durch Zufügen von konz. Schwefelsäure zu einer kochenden Eisessiglösung von Morin, wobei dies 1 Mol. Wasser verliert. Orangegelbe Krystalle, die durch Wasser sogleich zersetzt werden.

Morinhydrochlorid $C_{15}H_{10}O_7HCl$. Glänzende, orangerote Nadeln.

Morinhydrobromid $C_{15}H_{10}O_7HBr$. Lange, orangefarbige Nadeln. Wird erhalten durch Eintragen von rauchender HBr in eine siedende, eisessigsaure Morinlösung. Unlöslich in Essigsäure. Wird durch Wasser zerlegt.

Morinhydrojodid[1]) $C_{15}H_{10}O_7HJ$. Gleicht dem Bromderivate in allem.

Disazobenzolmorin $C_{15}H_8O_7(C_6H_6N_2)_2$ [2]). Entsteht, wenn eine schwach alkalische Lösung von Morin mit 2 Mol. Diazobenzolsulfat versetzt wird. Rötlichbraunes, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver. Unlöslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Ziemlich löslich in Nitrobenzol. Kochende Alkalien lösen es mit braunroter Farbe.

Isomorin.[3]) Entsteht beim Verdampfen einer alkoholischen, mit Salzsäure angesäuerten und mit Natriumamalgam behandelten Morinlösung, ehe völlige Reduktion zu Phloroglucin eingetreten ist. Purpurrote Prismen. Geht beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol, rascher beim Behandeln mit Alkalien, in Morin über.

Paramorin[4]) $C_{12}H_8O_5$. Entsteht in kleiner Menge beim Destillieren von 1 T. Morin mit 4—5 T. Sand. Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisiert, wobei zuerst Paramorin umkrystallisiert, während Resorcin in Lösung bleibt. Gelbliche, wollige Nadeln. Verflüchtigt sich zum Teil unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und in siedendem Äther. Die Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt. Wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt. Reduziert Fehlingsche Lösung. Löst sich ohne Färbung in Vitriolöl. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur einen geringen, farblosen, krystallinischen Niederschlag.

Jackholz.

Das Holz besitzt auf frischer Schnittfläche eine gelbe Farbe, die aber an der Luft bald dunkler und schließlich mahagonifarben wird. Findet Verwendung für die Herstellung von Möbeln, Bauholz usw. Das geraspelte Holz wird benutzt auf Java und Indien, um mit Alaun gebeizte Seide gelb zu färben. Auf gebeiztem Zeug gibt es folgende Ausfärbungen:

auf Tonerde . . . . kräftiges Gelb
„ Chrom . . . . olivgelb
„ Zinn . . . . helles Gelb

Der färbende Bestandteil ist das Morin.

Cyanomaclurin.

Mol.-Gewicht 288.
Zusammensetzung: 62,5% H, 4,2% H, 33,3% O.

$C_{15}H_{12}O_6$ (?).

```
           OH
       O    \
OH—/\/\C—<      >—OH                   OH—/\—OH                 OH
   |  | |                   oder          |  |                   \
   \/\/C—OH                               |  |—CO · CH=CH—<      >—OH
    |  CH2                                 \/
   OH                                      |
                                          OH
```

Vorkommen: Im Jack-Baum[5]) (Atrocarpus integrifolia) neben Morin.

Darstellung: Der Extrakt des Jack-Baumes wird mit Bleiacetat versetzt und vom gebildeten Bleisalz (das Morin enthaltend) abfiltriert. Das Filtrat enthält das Cyanomaclurin als leicht lösliches Bleisalz. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird das Blei niedergeschlagen, aus dem etwas eingeengten Filtrat wird dann auf Zusatz von wenig Kochsalz ein

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1442 [1896].
[2]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 666 [1898].
[3]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Jahresber. d. Chemie **1864**, 557.
[4]) Benedikt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 606 [1875].
[5]) A. G. Perkin u. Cope, Journ. Chem. Soc. **67**, 937 [1895].

schwarzer Teer gefällt. Die fast farblose Flüssigkeit wird mit Essigäther extrahiert, das Lösungsmittel verdunstet und die zurückbleibende, halb feste Masse nach dem Abpressen mit Essigäther zerrieben und getrocknet[1]). Je 15 g der so vorbereiteten Substanz werden in 50 ccm warmes Wasser eingetragen und dann abgesogen, was so lange wiederholt wird, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. So werden zuweilen 6,25 g eines farblosen, krystallinischen Pulvers erhalten. Zur vollständigen Reinigung wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Erhitzt beginnen sie bei 200° sich zu schwärzen, zersetzen sich plötzlich bei 250°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bleiacetat gibt keine Fällung, wohl aber Bleiessig einen weißen Niederschlag. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht eine tief indigoblaue Färbung, die nach einiger Zeit in Grün und schließlich in Braungelb übergeht. Es färbt gebeizte Zeuge nicht an. Gibt die Fichtenspahnreaktion des Phloroglucins. Bei der Kalischmelze entstehen Kresorcincarbonsäure (I) und Kresorcin (II)

```
        CH3                   CH3
        |                     |
       / \—OH                / \—OH
COOH—|   |                 |   |
       \ /                   \ /
        |                     |
        OH                    OH
        I                     II
```

Wird durch Bleizucker nicht gefällt (Trennung von Morin).

Derivate: Cyanomaclurindisazobenzol $C_{15}H_{10}O_6(C_6H_5N_2)_2$ (?)[2]). Aus Cyanomaclurin gelöst in Wasser mit 2 Mol. Diazobenzolsulfat in Gegenwart von Natriumacetat. Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). Färbt in schwach saurem Bade Wolle und Seide orangegelb. Gebeizter Stoff wird nicht damit gefärbt. Beim Erhitzen schmilzt es bei 245—247° (sintert bei 225°).

Das **Acetylderivat der Azoverbindung**[1]) entsteht bei 3stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Beim Verdünnen mit Wasser werden Krystalle erhalten, die unter Zusatz von Tierkohle aus Benzol umkrystallisiert werden. Wahrscheinlich ein Triacetylderivat. Orangerote Nadeln. Schmelzp. 209—210°.

Acetylcyanomaclurin $C_{15}H_9O_6(C_2H_3O)_5$[1]) oder $C_{15}H_7O_6(C_2H_3O)_5$. Entsteht, wenn man zu einer durch eine Kältemischung abgekühlten Lösung von 2 g Cyanomaclurin in 30 g Pyridin 8,5 g Acetylchlorid fügt unter gutem Umschütteln. Dann wird auf Eis gegossen. Das farblose Präcipitat wird in einem heißen Gemisch von Alkohol und Aceton aufgenommen. Nach längerem Stehen scheiden sich aus einer schmierigen Masse Krystalle ab, die aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert werden. Farblose Nadeln. Schmelzp. 136—138°.

Benzoylcyanomaclurin $C_{15}H_9O_6(C_7H_5O)_5$ oder $C_{15}H_7O_6(C_7H_5O)_5$. Wird durch 12stündiges Stehen einer Lösung von 1 g Cyanomaclurin in 11,5 g Pyridin mit 11,5 g Benzoylchlorid erhalten. Aus Alkohol und dann 2mal aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Körper in farblosen Nadeln. Schmelzp. 171—173°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Daphnetin, 3, 4-Dioxycumarin.

Mol.-Gewicht 178,048.

Zusammensetzung: 60,7% C, 3,3% H, 36,0% O.

$$C_9H_6O_4.$$

```
       / \—CH=CH\
      |   |       CO
OH—   \ / —O ———/
       |
       OH
```

Vorkommen: In Form des Glykosides Daphnin in der Rinde von Daphne alpina.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **87**, 715 [1905].

[2]) A. G. Perkin u. Cope, Journ. Chem. Soc. **67**, 942 [1895].

Bildung: Durch Kondensation von Pyrogallol und Malonsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure[1]), oder durch Kondensation von Pyrogallol mit Äpfelsäure und Schwefelsäure[2]). Ferner durch Kondensation von Pyrogallolaldehyd[3]) mit Natriumacetat:

$$(OH)_3C_6H(CHO) + CH_3COOH = (OH)_3C_6H(CH{=}CH{-}COOH) + H_2O$$

$$= OH{-}C_6H_2(OH)\left<\begin{array}{l}CH{=}CH\\O\text{———}\end{array}\right>CO + H_2O$$

Darstellung: Durch Kochen von Daphnin[4]) mit verdünnten Mineralsäuren. Aus Alkohol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Riecht in der Wärme cumarinartig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 253—256° (nicht unzersetzt). Leicht löslich in kochendem Wasser und heißem verdünnten Alkohol; äußerst wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rotgelber Farbe. Die Lösungen zersetzen sich beim Stehen. Sublimierbar. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda rot wird. Reduziert rasch Silbernitrat und alkalische Kupferlösung. Gibt mit Kalkhydrat, Barythydrat und Bleizucker gelbe Niederschläge. Liefert mit Kaliumacetat in kochender alkoholischer Lösung ein Additionsprodukt $C_9H_6O_4C_2H_3O_2K$. Blaßgelbe Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. Daphnetin färbt gebeizte Wolle ziemlich kräftig an:

auf Chrom . . . . olivgelb
„ Aluminium . . . . blasses Olivgelb
„ Zinn . . . . blaßgelb
„ Eisen . . . . olivschwarz

Derivate: Daphnetinsemimonokaliumsalz $C_{18}H_{11}O_8K$. Entsteht durch Hinzufügen von alkalischer Kalilauge tropfenweise zu einer kochenden alkoholischen Daphnetinlösung. Zuerst gibt es eine orangerote Färbung, die bald verschwindet und dann einem gelben, krystallinischen Niederschlage Platz macht. Hellgelbe, prismatische Nadeln, die durch kochendes Wasser in die Komponenten zerlegt werden.

Daphnetinmonokaliumsalz $C_9H_5O_4K$. Fährt man bei der Darstellung des Semimonokaliumsalzes mit dem Zusatze von alkoholischem Kali so lange fort, bis die orangerote Farbe der Lösung bleibt, so erhält man einen aus granatroten Prismen bestehenden Niederschlag. Nicht zersetzbar durch Wasser.

Äthyläther $C_{11}H_{10}O_4 = OHC_6H_2(OC_2H_5)\left<\begin{array}{l}O\text{—}CO\\CH{=}CH\end{array}\right.$. Entsteht neben Diäthyläther beim Kochen von 6 T. Daphnetin mit 4 T. Kalilauge, 9 T. Äthyljodid und abs. Alkohol[5]). Der Alkohol wird verdampft, der Rückstand mit kalihaltigem Wasser versetzt und mit Äther geschüttelt. Der Diäthyläther geht in den Äther, während der Monoäthyläther in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Diese wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und in Natronlauge.

Diäthyläther $C_{13}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_2\left<\begin{array}{l}O\text{—}CO\\CH{=}CH\end{array}\right.$. Entsteht neben Monoäthyläther (s. diesen). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 72°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich unzersetzt in kalter Schwefelsäure. Unlöslich in verdünnter kalter Kalilauge.

---

[1]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 229 [1884].
[2]) v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 934 [1884].
[3]) Gattermann u. Köbner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 287 [1899].
[4]) Zwenger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 8 [1860].
[5]) W. Will u. Jung, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 1083 [1884].

Diacetyldaphnetin[1]) $C_{13}H_{10}O_6 = (C_2H_3O_2)_2 \cdot C_9H_4O_2$. Entsteht aus Daphnetin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 129—130°. Äußerst leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol; schwerer in Alkohol.

Dibenzoyldaphnetin[1]) $C_{23}H_{14}O_6 = (C_7H_5O_2) \cdot C_9H_4O_2$. Aus Daphnetin und Benzoylchlorid. Warzen. Schmelzp. 152°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol.

Bromdaphnetindiäthyläther[2]) $C_{13}H_{13}BrO_4$. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Daphnetindiäthyläther in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff. Faserige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. 115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol und Äther. Unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Acetyltetrabromdaphnetin $C_{11}H_4Br_4O_5 = C_4HBr_9(C_2H_3O)O_4$. Aus Acetyldaphnetin und Brom bei 100°. Krystalle. Schmelzp. bei 240° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol; sehr wenig löslich in siedendem abs. Alkohol.

Triäthylätherdaphnetinsäure[2]) $C_{15}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)_3C_6H_2CH = CH \cdot COOH$. Entsteht beim Kochen von Daphnetindiäthyläther mit 2 Mol. Natron. Verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit Äthyljodid und Alkohol im Rohre auf 100° und zerlegt den gebildeten Äthylester durch Kochen mit alkoholischem Kali. Gereinigt wird die erhaltene Säure durch Lösen in Soda. Krystalle. Schmelzp. 193°. Unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

Daphnin.

Mol.-Gewicht 340,128.

Zusammensetzung: 52,9% C, 4,7% H, 42,3% O.

$$C_{15}H_{16}O_9 + 2\,H_2O.$$

Vorkommen: In der Rinde von Daphne alpina[3]) und von Daphne Mezereum (Seidelbast).

Darstellung: Das offizinelle alkoholische Extrakt der Seidelbastrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung durch Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gekocht. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird in Wasser verteilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung verdampft[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rektanguläre Prismen. Verlieren bei 100° das Krystallwasser und schmelzen dann unter Zersetzung bei 200°. Wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser; etwas leichter in kaltem und sehr leicht in kochendem Alkohol; unlöslich in Äther. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit goldgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich rasch beim Kochen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert. Reduziert beim Kochen eine ammoniakalische Silberlösung, Fehlingsche Lösung aber nur sehr langsam. Die konz. wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt; beim Kochen scheidet sich ein dunkelgelber Niederschlag aus. Bleiessig bewirkt in der Kälte eine gelbe Färbung, beim Kochen scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin in Daphnetin und Zucker.

Oxyketonfarbstoffe.

Maclurin, Moringerbsäure, Pentaoxybenzophenon.

Mol.-Gewicht 262,08.

Zusammensetzung: 59,5% C, 3,8% H, 36,6% O.

$$C_{13}H_{10}O_6 + H_2O.$$

```
                 OH
            OH   |
OH—  /\/  \/ \—OH
     |  |  |  |
      \/ \/ \/
      |  CO
      OH
```

[1]) Stünkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 112 [1879]. — v. Pechmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 935 [1884].

[2]) Will u. Jung, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**. 1084 [1884].

[3]) Stünkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 113 [1879].

[4]) Zwenger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 1 [1860]. — Rochleder, Jahresber. d. Chemie **1863**, 592. — Stünkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 110 [1879].

Vorkommen: Im Gelbholze[1]) (Morus tinctoria L.) neben Morin (s. dieses).

Darstellung: Das Maclurin befindet sich in der Flüssigkeit, welche zum Auslaugen des rohen Morins (s. dieses) oder des Gelbholzextraktes gedient hat, die eingedampft werden. Diese Rückstände werden zunächst mit verdünnter Salzsäure durchgerührt und nach dem Abpressen mehrere Male aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das noch stark gelb gefärbte rohe Maclurin wird in heißem Wasser gelöst und mit Essigsäure und wenig Bleizucker versetzt, so daß kein Niederschlag entsteht. Leitet man dann in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so entfärbt das ausfallende Schwefelblei sehr gut. Nach 2—3 maliger Wiederholung dieser Operation ist das Maclurin nur noch schwach gefärbt. Es wird dann aus Wasser umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Süßer und adstringierender Geschmack.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Blaßgelbe, säulenförmige Krystalle, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Krystallwasser verlieren sie bei 130—140°, schmelzen bei 200° und zersetzen sich oberhalb 240° unter Bildung von Brenzcatechin und CO_2. 1 T. löst sich in 190 T. Wasser von 14°, leicht löslich in Alkohol und Äther. Wasserfreies Maclurin ist ein gelbes, krystallinisches Pulver. Zinnchlorür erzeugt in der Lösung einen rötlichgelben, Eisenchlorid einen grünlichschwarzen und Bleiacetat einen gelben, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Gibt mit Eisenoxydullösung einen grünschwarzen Niederschlag. Wird durch Alkaloide, Leimlösung und Albuminate gefällt, kann aber nicht zum Gerben benutzt werden. Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° glatt in Phloroglucin und Protocatechusäure.

$$C_{13}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4 .$$

Wird von Salpetersäure und Oxalsäure oxydiert. Die Lösungen in Alkalien bräunen sich an der Luft. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entsteht Phloroglucin und Machromin. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam werden Phloroglucin und ein Körper $C_{14}H_{12}O_5$ (?) gebildet. Beim Kochen[2]) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{18}O_{10}$. Die Lösung in konz. Schwefelsäure scheidet nach einigem Stehen Rufimorinsäure ab, die auch beim Kochen von Maclurin mit verdünnter Salzsäure entstehen soll. Die färbenden Eigenschaften sind sehr gering. Auf mit Ton gebeiztem Kattun erzeugt es ein schwaches Gelb, auf Chrom ein schmutziges Gelbgrün, auf Eisen ein sehr schwaches Grau.

Derivate: Acetylmaclurin $C_{13}H_9O_6(C_2H_3O) + \frac{1}{2} H_2O$. Aus Maclurin und Acetylchlorid bei 100°. Dickflüssiges Öl.

Pentabenzoylmaclurin[3]) $C_{13}H_5O(OCOC_6H_5)_5$. Aus Maclurin und Benzoylchlorid (+ Natronlauge). Derbe, glitzernde Kryställchen. Schmelzp. 155—156°.

Tribrommaclurin[4]) $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$. Entsteht durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf in Wasser suspendiertes Maclurin. Mikroskopische, feine weiße Nädelchen (aus Alkohol).

Machromin $C_{14}H_{10}O_5 + 3 H_2O$. Eine nicht konz. Maclurinlösung[5]) wird mit Zink und Schwefelsäure gekocht, die hochrote Lösung wird mit $^1/_3$ Vol. Alkohol versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Bleizucker das Machromin gefällt, während Phloroglucin in Lösung bleibt. Der Bleiniederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung eingedunstet und das Auskrystallisierte aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, flimmernde Kryställchen. Sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol, etwas leichter in Äther. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Die heiß bereitete wässerige Lösung färbt sich an der Luft tief veilchenblau. Unter der Einwirkung oxydierender Agenzien wird es leicht in eine blaue Verbindung übergeführt. In sehr verdünnter, alkoholischer Lösung bewirkt Eisenchlorid eine violettrote, später königsblau werdende Färbung. Dieses blaue Oxydationsprodukt wird durch Natriumamalgam oder durch Zink und Salzsäure entfärbt und wieder in Maclurin gespalten.

---

[1]) Wagner, Journ. f. prakt. Chemie [1] **60**, 82 [1851]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **76**, 347 [1850]; **80**, 318 [1851]. — Hlasiwetz u. Pfaundler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **127**, 354 [1863]. — Delffs, Chem. Centralbl. **1862**, 284. — Liebig u. Kopp, Jahresber. d. Chemie **1860**, 278.

[2]) Ciamician u. Silber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 423, 1628 [1894]; **28**, 1693 [1895].

[3]) König u. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 1996 [1894].

[4]) Benedikt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **185**, 117 [1877].

[5]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Jahresber. d. Chemie **1864**, 588.

Rufimorinsäure $C_{16}H_{11}O_9$ (?). Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Maclurin in konz. Schwefelsäure, oder beim Kochen von Maclurin mit verdünnter Salzsäure. Ziegelrote Masse. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Äther. In Ammoniak mit purpurroter Farbe löslich. In Alkalien leicht löslich mit carminroter Farbe; beim Kochen der Lösungen wird Maclurin zurückgebildet. Auch beim Kochen mit Barytwasser wird sie teilweise gespalten. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und eine Nitrosäure. Die Lösung der Säure in alkalihaltigem Wasser gibt mit Bleizucker einen roten und mit Kupferacetat einen braunroten Niederschlag.

Azobenzolmaclurin[1]) $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_5)_2$

```
               N=N—C6H5        OH
                                |
        OH—       —OH              —OH
C6H5N=N—
                       CO
            OH
```

Eine schwach alkalische Lösung von 1 Mol. Maclurin wird mit 2 Mol. Diazobenzolsulfat versetzt, es entsteht sofort ein roter Niederschlag eines Körpers, der als eine Verbindung von Maclurin mit 2 Azobenzolresten aufzufassen ist. In den gebräuchlichen Solvenzien schwer löslich. Krystallisiert aus Nitrobenzol in feinen, lachsfarbigen Nadeln, aus Eisessig in alizarinroten Nadeln und aus einem mit Alkohol versetzten Gemisch von Eisessig und Nitrobenzol in glänzenden Prismen. Bei langsamem Erhitzen Schmelzp. 270°, bei raschem 276 bis 277°. In Alkalien mit orangeroter Farbe löslich, die durch Zinkstaub sofort entfärbt wird.

Das Benzolazomaclurin und seine Homologen färben ungebeizte und gebeizte Wolle und Seide. Im schwach sauren Bade erhält man im ersteren Falle, je nach der Konzentration desselben, hellorange bis braune Nuancen, auf chromgebeizter Wolle oder Seide werden diese etwas tiefer.

Auf Baumwolle entsteht mit Tonerdebeize ein Orangerot, mit Eisen ein Oliv bis tiefes Braun. Diese Färbungen sind ziemlich seifenecht.

Triacetylazobenzolmaclurin $C_{13}H_5O_6(C_2H_3O)_3(N_2C_6H_5)_2$. Kocht man Benzolazomaclurin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man ein rotes Produkt, das zwischen Fließpapier abgepreßt und bei 100° getrocknet, zunächst mit Alkohol ausgekocht und dann aus siedendem Cymol, dem man eine Spur Alkohol zusetzt, umkrystallisiert wird. Feine, glänzende, orangerote Nadeln. Schmelzp. 240—243°. Unlöslich in kalten, verdünnten Alkalilaugen, löst sich beim Kochen allmählich mit orangeroter Farbe darin auf. Säuren fällen freies Azobenzolmaclurin aus.

Orthotoluolazomaclurin $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_4CH_3)_2$, ist der einfachen Azoverbindung sehr ähnlich.

Paratoluolazomaclurin $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_4CH_3)_2$, ist der einfachen Azoverbindung sehr ähnlich.

Paranitroazobenzolmaclurin $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_4NO_2)_2$. Feine, braune Nadeln.

Azobenzolmaclurinsulfosaures Natrium $C_{13}H_8O_6(N_2C_6H_4SO_3Na)_2$. Orangerote, mikroskopische, feine Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. Erzeugen auf ungebeizter Wolle oder Seide orangegelbe bis orange Nuancen.

Farbstoffe, die sich vom „Chalkon" ableiten.

Farbstoff der Blüten von Butea frondosa.

Butin, 3, 4′, 5′-Trioxyflavanon.

Mol.-Gewicht 272,1.

Zusammensetzung: 66,2% C, 4,4% H, 29,4% O.

$C_{15}H_{12}O_5$.

```
                                          /OH
OH—/  \—O—CH2—<     >—OH
   |  |       |
   \  /—CO—CH2
```

1) Bedford u. A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **67**, 933 [1895]. — A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 186 [1897].

Vorkommen: In den Blüten von Butea frondosa[1]).

Bildung: Monomethylresacetophenon wird in Gegenwart von alkoholischem Kali mit Dimethylprotocatechualdehyd kondensiert:

$$CH_3O-C_6H_3(OH)(COCH_3) + OHC-C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CH_3) = CH_3O-C_6H_3(OH)-CO\cdot CH=CH-C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)$$

Dieser Buteintrimethyläther wird nun durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in den Butintrimethyläther

$$CH_3O-C_6H_3\begin{matrix}-O-CH_2-C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)\\ \quad | \\ -CO-CH_2\end{matrix}$$

übergeführt, den man durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure in das Butin verwandeln kann.

Darstellung: 1 kg Buteablüten wird 6 Stunden lang mit kochendem Wasser behandelt, nach Zugabe von 50 ccm Schwefelsäure (zur Zersetzung des Glykosides) wird noch 1 Stunde gekocht. Von einem geringen, schmierigen Niederschlag wird heiß filtriert. Beim Stehen über Nacht scheidet sich etwas teerige Substanz ab, von der wieder filtriert wird. Das Filtrat wird 3 Stunden auf dem Wasserbade eingedunstet. Von einer neuerdings ausgeschiedenen klebrigen schwarzen Masse wird abfiltriert, nach einigen Tagen scheiden sich dann beim Stehen Krystalle von Butin ab, die zur Reinigung in wenig Alkohol aufgenommen, mit Äther vermischt und mit heißem Wasser zur Entfernung teeriger Substanzen gewaschen werden. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand in heißem Alkohol gelöst, und die Lösung mit ganz wenig heißem Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich die Krystalle aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, farblose Nadeln. Schmelzp. 224 bis 226°. Das lufttrockne Produkt enthält gewöhnlich $\frac{1}{2}$ H_2O; das Krystallwasser entweicht bei 160°. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, erhält man hellgelbe Blättchen, die 2 Mol. Krystallwasser, manchmal aber auch nur 1 Mol. enthalten. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Essigsäure, unlöslich in Benzol. Mit alkoholischem Bleiacetat entsteht ein blaßgelber Niederschlag, mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung. Mit Mineralsäuren und Kaliumacetat bildet es keine Salze; es enthält keine Methoxylgruppen. Bei der Kalischmelze liefert es Resorcin und Protocatechusäure. Obgleich Butin kein Farbstoff ist, färbt es gebeizte Zeuge doch genau so an wie Butein (s. dieses). Daraus geht hervor, daß es durch die Beizen in Butein verwandelt wird.

Derivate: Triacetylbutin $C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)_3$. Entsteht durch Behandeln von Butin mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin. Schmelzp. 123—125°; farblose Blättchen. Leicht löslich in Alkohol.

Benzoylbutin $C_{15}H_9O_5(C_7H_5O)_3$. Wird wie das Acetylderivat mit Benzoylchlorid und Pyridin erhalten. Farblose, wenig in Alkohol lösliche Nadeln. Schmelzp. 155—157°.

Butintrimethyläther $C_{15}H_9O_2(OCH_3)_3$

$$CH_3O-C_6H_3\begin{matrix}-O-CH_2-C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)\\ \quad | \\ -CO-CH_2\end{matrix}$$

Wird Butin bei Gegenwart von Kali mit Jodmethyl behandelt, so entstehen zwei Methylderivate, die sich durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Das leicht lösliche ist der Trimethyläther des Butins. Er bildet farblose Nadeln. Schmelzp. 119—121°. Der schwer lösliche Körper ist der Trimethyläther des Buteins (s. dieses), das seine Bildung der Einwirkung des Kaliumhydroxyds verdankt.

---

[1]) Hummel u. Cavello, Proc. Chem. Soc. **10**, 11 [1894]. — Hill, Proc. Chem. Soc. **19**, 133 [1903]. — A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **85**, 1459 [1904].

Butein, 2, 4, 4′, 5′-Tetraoxybenzylidenacetophenon, 2, 4, 4′, 5′-Tetraoxychalkon.

Mol-Gewicht 272,1.
Zusammensetzung: 66,2% C, 4,4% H, 29,4% O.

$$C_{15}H_{12}O_5.$$

$$OH—C_6H_3(OH)—CO \cdot CH = CH—C_6H_3(OH)_2$$

Vorkommen: In den Blüten von Butea frondosa[1]) als Glykosid, es bildet den färbenden Bestandteil.

Bildung: Monomethylresacetophenon wird bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit Dimethylprotocatechualdehyd (Veratrumaldehyd) kondensiert:

$$CH_3O—C_6H_3(OH)—CO \cdot CH_3 + OHC—C_6H_3(OCH_3)_2 = CH_3O—C_6H_3(OH)—CO—CH = CH—C_6H_3(OCH_3)_2$$

Dieser Trimethyläther kann leicht in das Butein übergeführt werden.

Darstellung: Butin wird einige Zeit mit Kalilauge gekocht, sodann wird angesäuert, wobei sofort ein schöner, orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Er wird rasch filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Im Filtrat befindet sich noch Butin, aus dem auf dieselbe Weise weiterer Farbstoff gewonnen werden kann.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende, orangerote Nadeln. Schmelzp. 213—215°. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, besitzt es 1 Mol. Krystallwasser. Es ist dem Butin isomer. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther und fast unlöslich in heißem Wasser. Löst sich in Alkalien mit tief orangeroter Farbe, ebenso löst es sich noch in heißem, alkoholischen Kaliumacetat, doch entsteht damit kein unlösliches Monokaliumsalz. Alkoholisches Bleiacetat gibt einen tief roten Niederschlag, Eisenchlorid eine olivbraune Färbung. Wird eine dünne Paste von Butein mit Eisessig mit einigen Tropfen kalter konz. Schwefelsäure versetzt, so bilden sich nach einigen Minuten dunkelrote Nadeln mit stahlblauem Reflex. Wird Butein bei 200—220° der Kalischmelze unterworfen, so erhält man Resorcin und Protocatechusäure; kocht man dagegen mit 50 proz. Kalilauge, bis die Flüssigkeit braun geworden ist, so erhält man neben Protocatechusäure noch Resacetophenon. Auf gebeizter Wolle gibt es folgende Ausfärbungen:

auf Chrom	rötliches Braun
„ Tonerde	ziegelrot
„ Zinn	reines Gelb
„ Eisen	bräunliches Schwarz

Derivate: Trimethylbutein $C_{15}H_9O_2(OCH_3)_3$

$$CH_3O—C_6H_3(OH)—CO \cdot CH = CH—C_6H_3(OCH_3)_2$$

Bildet sich bei der Methylierung des Butins (s. dieses). Kann auch direkt durch Methylieren von Butein erhalten werden. Glitzernde, gelbe Blättchen. Schmelzp. 156—158°. Butintrimethyläther mit alkoholischer Kalilauge gekocht, geht in den Buteinäther über.

Färbende Eigenschaften der Buteablüten: Da der Farbstoff in der Pflanze als Glykosid vorhanden, färbt er gebeizten Kattun gar nicht und Wolle, im sauren Bade, nur schwach. Kocht man jedoch vorher mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Glykosid gespalten wird, so erhält man einen kräftigen Farbstoff. Auf gebeizter Wolle erzeugt er folgende Töne:

Chrom	tiefes Terrakotta
Tonerde	schönes Orange
Zinn	schönes Gelb
Eisen	bräunliches Oliv

[1]) Hummel u. Cavello, Proc. Chem. Soc. **10**, 11 [1894]. — Hill, Proc. Chem. Soc. **19**, 133 [1903]. — A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **85**, 1495 [1904].

Farbstoffe der Naphthalinreihe.

Farbstoff des Lapachoholzes.

Lapachol (Lapachonsäure).

Mol.-Gewicht 242,11.
Zusammensetzung: 74,4% C, 5,8% H, 19,8% O.

$C_{15}H_{14}O_3$.

$$\text{(Naphthochinonring mit O, O, OH)}\ CH_2 \cdot CH = C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$ [1]

Vorkommen: Im Lapacho-[2]) oder Taiguholz, das von verschiedenen südamerikanischen Bigoniaceen abstammt. Im Grönhartholz[3]) (oder Greenheart). Im Bethabarraholz[4]).

Bildung: Entsteht in kleinen Mengen beim Behandeln von Chlorhydrolapachol (s. dieses) mit verdünnter Kalilauge oder von Brom β-Lapachon (s. dieses) mit Zinkstaub und Natronlauge.

Darstellung: 10 T. des zerkleinerten Holzes werden mit einer Lösung von $^1/_2$ T. krystallisierter Soda in 8 T. Wasser ausgekocht; der rotbraune Auszug wird filtriert und der Rückstand noch einige Male mit Soda behandelt. Aus der Lösung wird das Lapachol mit Salzsäure gefällt. Das Rohprodukt kann entweder durch Aufnehmen in Äther oder besser dadurch, daß man dasselbe mit Barytwasser oder Magnesia auszieht[5]), indem man auf 100 g rohe Substanz 30—35 g Barythydrat in 15 l Wasser nimmt, gereinigt werden. Die Säure wird fast rein durch Salzsäure ausgefällt.

Physiologische Eigenschaften: Die Rinde des Holzes findet wegen der darin enthaltenen Gerbsäure, etwa 10%, auch pharmazeutische Verwendung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, gelbe, monokline[6]) Prismen (aus Benzol). Schmelzp. 138° (P.); 134,5—140,5° (G. u. H.). Kann in einem Gasstrom teilweise sublimiert werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, in Chloroform und in Eisessig, weniger leicht in Äther. In Alkalien, alkalischen Erden und Alkalicarbonaten löslich mit braunroter Farbe. Salpetersäure (spez. Gew. 1,38) wirkt in der Wärme lebhaft ein und erzeugt große Mengen von Phthalsäure. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Isobutylen und Naphthalin. Mit Kalilauge und Zinkstaub entsteht eine sehr unbeständige, krystallisierte Hydrolapacholsäure $C_{15}H_{16}O_3$, die sich an der Luft rasch zu Lapachol oxydiert. Zerlegt, bei Siedehitze, kohlensaure Erden. Es verhält sich wie eine einbasische Säure und liefert rote Salze.

Salze und Derivate des Lapachols: **Ammoniumsalz** $C_{15}H_{13}O_3NH_4$. Ziegelrote Nadeln, verliert leicht Ammoniak.

Natriumsalz $C_{15}H_{13}O_3Na + 5\,H_2O$. Tief rote, strahlig-krystallinische Masse. 100 T. Wasser lösen bei 24° 13,13 T. wasserfreies Salz.

Kaliumsalz $C_{15}H_{13}O_3K + 5\,H_2O$. In 100 T. Wasser sind 33,88 T. Salz löslich.

Calciumsalz $(C_{15}H_{13}O_3)_2Ca + 1\frac{1}{2}\,H_2O$. Ziegelroter, amorpher Niederschlag, geht beim Kochen in ein braunes, körniges Pulver über. In Wasser wenig löslich.

Strontiumsalz $(C_{15}H_{13}O_3)_2Sr + 1\frac{1}{2}\,H_2O$. Braunroter Niederschlag.

Bariumsalz $(C_{15}H_{13}O_3)_2Ba + 7\,H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. 100 T. Wasser lösen bei 24° 0,23 T. wasserfreies Salz. Sehr schwer löslich in Wasser.

Bleisalz $(C_{15}H_{13}O_3)_2Pb$. Orangeroter, pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Alkohol und kann daraus in kleinen, flachen, braunroten Nadeln erhalten werden.

---

1) Hooker, Journ. Chem. Soc. **69**, 1355 [1896].
2) Arnaudon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **46**, 1154 [1858]; Paterno, Gazzetta chimica ital. **12**, 337 [1882].
3) Stein, Journ. f. prakt. Chemie **99**, 1 [1860].
4) Grune u. Hooker, Amer. Chem. Journ. **11**, 267 [1889].
5) Paterno u. Caberti, Gazzetta chimica ital. **21**, 374 [1891].
6) Panebianco, Gazzetta chimica ital. **10**, 80 [1880].

Silbersalz $C_{15}H_{13}O_3Ag$. Scharlachrotes Pulver.

Anilinsalz $C_{15}H_{14}O_3C_6H_7N$. Kleine gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 121—122°.

Paratoluidinsalz $C_{15}H_{14}O_3C_7H_9N$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzp. 129,5—130°.

Orthotoluidinsalz $C_{15}H_{14}O_3C_7H_9N$. Gelbe Blättchen. Schmelzp. 135°.

Monoacetylderivat $C_{15}H_{13}O_3(C_2H_3O)$. 2 T. Lapachol, 2 T. Natriumacetat und 5 T. Essigsäureanhydrid werden 5—7 Minuten gekocht (bis die Lösung sich grün färbt), dann wird in Wasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisiert. Acetylchlorid[1]) wirkt bei Siedehitze nicht auf Lapachol ein. Schwefelgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp. 82—83°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther und kochendem Alkohol. Leicht, schon in der Kälte, durch Ammoniak verseifbar. In der eisessigsauren Lösung erzeugt Brom beim Erhitzen sofort Bromlapachol. Löst sich bei 0° in Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) unter Bildung einer Nitroverbindung $C_{15}H_{12}NO_2O_3(C_2H_3O)$, die aus Benzol in mennigroten Tafeln krystallisiert vom Schmelzp. 166—168°. Orangerote Tafeln oder Nadeln. Schmelzp. 139—140°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Äther; löslich in Benzol und Essigsäure. Unlöslich in kalten, wässerigen Alkalien. Löst sich unzersetzt in kalter, gewöhnlicher Salpetersäure; beim Erwärmen wird Phthalsäure gebildet. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Bildet sehr unbeständige Additionsprodukte mit Chlor- und Bromwasserstoff. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge entsteht Dioxyhydrolapachol. Wird von Zinkstaub + Kalilauge zu Lapachol reduziert.

Brom-α-Lapachol $C_{15}H_{13}O_3Br$

$$C_6H_3Br\begin{cases} CO-C\cdot C_5H_9 \\ \quad\;\;\,\ddot{} \\ CO-C\cdot OH \end{cases}$$

Man zerreibt innig 10 g Dibrom-β-Lapachon[2]) mit 100 ccm Natronlauge von 10% und trägt, unter stetem Schütteln, 10 g Zinkstaub ein. Nach 1 Stunde gießt man in $1^1/_2$ l Wasser ein und leitet in die abgegossene Lösung einige Stunden Luft ein. Die filtrierte Lösung wird dann in verdünnte Salzsäure gegossen. Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp. 170—171°. Wird durch trocknes Brom (+ Chloroform) in Brom-β-Lapachon umgewandelt.

Dibrom-β-Lapachon $C_{15}H_{12}O_3Br_2$

[Strukturformel: Naphthalinring mit Br; O—(Ring)—CH_2—CH(Br)—$C\langle^{CH_3}_{CH_3}$; O; =O]

Man gießt rasch und ohne abzukühlen 20 g Lapachol[3]), gelöst in 400 ccm Chloroform, in ein Gemisch von 27,4 g Brom und 200 ccm Chloroform und erhitzt das Gemenge in einer verstöpselten Flasche 48 Stunden lang auf 40°. Man verjagt das Chloroform, gießt auf den Rückstand sofort 150 ccm kochenden Alkohol und filtriert nach 18—20 Stunden ab. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Bromlapachol. Bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge entsteht Bromdioxyhydrolapachol.

Lapacholoxim $C_{15}H_{15}NO_3$. Bei 3—4tägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Lapachol mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda. Man fällt mit verdünnter Salzsäure. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schwärzt sich oberhalb 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Vitriolöl in β-Lapachonoxim umgewandelt.

Benzoylderivat $C_{15}H_{14}O_2N\cdot OC_7H_5O$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 180—181°.

Chlorhydrolapachol $C_{15}H_{15}O_3Cl$

[Strukturformel: Naphthochinon (O, O) mit —CH_2—CH_2—C(Cl)$\langle^{CH_3}_{CH_3}$ und —OH]

[1]) Paterno, Gazzetta chimica ital. **12**, 357 [1882].
[2]) Hooker, Journ. Chem. Soc. **65**, 16 [1894].
[3]) Hooker u. Gray, Journ. Chem. Soc. **63**, 426 [1893].

Man erhitzt 20 g Lapachol mit 300 ccm Eisessig, kühlt die Lösung auf 50° ab und gießt 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,2) hinzu. Nach dem Erkalten werden noch 300 ccm derselben Salzsäure allmählich hinzugefügt. Man saugt ab und wäscht den Niederschlag mit konz. Salzsäure und darauf mit Wasser. Gelbe Täfelchen (aus Alkohol), die sich beim Stehen in der Mutterlauge in Prismen umwandeln. Schmelzp. 113°. Löst sich mit intensiv orangeroter Farbe in Vitriolöl, dabei in Salzsäure und β-Lapachon zerfallend. Unlöslich in konz. Salzsäure. Löst sich leicht in verdünnter Kalilauge, zerfällt dabei in Salzsäure, Oxyhydrolapachol, Lapachol und α- und β-Lapachon. Wandelt sich beim Erhitzen im Rohre auf 100° mit Salzsäure in α-Lapachon um.

Diacetylderivat $C_{15}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$. Lapachol wird mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 15 Minuten lang gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine farblose Prismen oder Nadeln. Schmelzp. 131—132°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Löst sich in alkoholischem Kali, Säuren scheiden daraus Hydroisolapachon aus, dasselbe oxydiert sich aber sofort zu Isolapachon. Dieses krystallisiert aus wässerigem Alkohol in orangefarbenen, seideglänzenden, kleinen Nadeln vom Schmelzp. 140—141°. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol, aber nicht in Alkalien.

α-Lapachon [1])

```
           O
           ‖
   /\  /\
  |  ||  |—CH2—CH2\   /CH3
  |  ||  |         C
   \/  \/ \O ______/  \CH3
           ‖
           O
```

Entsteht beim Erhitzen (1¼ Stunde) von 2 g Lapachol in 20 ccm Eisessig mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,2). Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 117°. Bildet mit Salzsäure ein Additionsprodukt, das aber schon durch Wasser zerlegt wird. Unlöslich in kalten Alkalien. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht Oxyhydrolapachol. Geht durch Auflösen in Vitriolöl in β-Lapachon über.

β-Lapachon [2])

```
        /O ——————————————|
   /\  /\                |  /CH3
  |  ||  |—CH2—CH2—C
  |  ||  |=O                \CH3
   \/  \/
       ‖
       O
```

Wird erhalten beim Schütteln von 1 T. Lapachol [1]) mit 5 T. konz. Schwefelsäure. Die Lösung wird darauf in viel Wasser gegossen. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. Orangerote Nadeln. Schmelzp. 155—156°. Unlöslich in Wasser und in kalter Kalilauge, löslich in kochendem Alkohol und in Benzol, weniger in Äther. Löst sich in heißer Kalilauge, dabei in Oxyhydrolapachol übergehend. Bei der Einwirkung von Alkohol und Natrium entsteht Hydrolapachon. Wird von Salpetersäure langsam zu Phthalsäure oxydiert. Löst sich sehr leicht mit orangeroter Farbe in konz. Salzsäure und geht zuerst in Chlorhydrolapachol und dann in α-Lapachon über. Wird von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Brom-β-Lapachol $C_{15}H_{13}O_3Br$

```
        /O ——————————————|
   /\  /\                |  /CH3
  |  ||  |—CH2—CH—C
  |  ||  |=O     |          \CH3
   \/  \/        Br
       ‖
       O
```

Man gießt die eiskalte Lösung von 20 g Lapachol in 400 ccm Chloroform in ein abgekühltes Gemisch von 22 g Brom und 200 ccm Chloroform, destilliert das Chloroform rasch ab und löst

---

1) Hooker, Journ. Chem. Soc. **61**, 635 [1892].

2) Paterno, Gazzetta chimica ital. **12**, 372 [1882]. — Hooker, Journ. Chem. Soc. **61**, 635 [1892].

den Rückstand in 75 ccm Alkohol[1]). Orangerote Tafeln oder Nadeln. Schmelzp. 134—140°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Äther; löslich in Benzol und Essigsäure. Unlöslich in kalten wässerigen Alkalien. Löst sich unzersetzt in kalter gewöhnlicher Salpetersäure; beim Erwärmen wird Phthalsäure gebildet. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Bildet mit Salzsäure und Bromwasserstoff sehr unbeständige Additionsprodukte. Beim Kochen mit 1 proz. Natronlauge entsteht Dioxyhydrolapachol. Wird von Zinkstaub + Kalilauge zu Lapachol reduziert[2]).

Dibromhydrolapachol $C_{15}H_{14}O_3Br_2$

```
      O
 /\/\ CHBr—CHBrC<CH3
|  |  |          |  CH3
 \/\/ OH         H
      O
```

Entsteht neben Brom-β-Lapachol (s. dieses) bei der Einwirkung von Brom auf Lapachol und findet sich in den Mutterlaugen des Bromlapachons. Gelbe Tafeln. Die alkoholische Substanz schmilzt bei 132°. Wird von Vitriolöl allmählich in Brom-β-Lapachon umgewandelt. Verdünnte Natronlauge erzeugt Dioxyhydrolapachol.

Oxylapachol $C_{15}H_{14}O_4$

```
      O
      ||
 /\/\ · CH=CH—C<CH3
|  |  |        |  CH3
 \/\/ · OH     OH
      ||
      O
```

Gelbe Nadeln. Schmelzp. 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien.

Anhydrid $C_{15}H_{12}O_3$

```
      O————————————
      ||           |
 /\/\ —CH=CH—C<CH3
|  |  |         CH3
 \/\/ =O
      ||
      O
```

Man löst Oxylapachol in möglichst wenig Vitriolöl und fällt die Lösung sofort durch Eiswasser. Rote, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 110—111°. Löslich in Wasser.

Oxyhydrolapachol $C_{15}H_{16}O_4$.

```
      O
      ||
 /\/\ —CH2—CH—C<CH3
|  |  ||     |  |  CH3
 \/\/ —OH    OH H
      C
      ||
      O
```

Entsteht beim Erwärmen von 8 g β-Lapachon mit 4 g Kali, gelöst in 150 ccm Wasser[3]). Man fällt die Lösung durch Essigsäure. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von verdünnter Salzsäure rasch in β-Lapachon umgewandelt. Löst sich in konz. Salzsäure, dabei in Chlorhydrolapachol übergehend.

Dioxyhydrolapachol $C_{15}H_{16}O_5$.

```
      O      OH
      ||     |
 /\/\ —CH2—CH—C<CH3
|  |  ||        |  CH3
 \/\/ —OH       OH
      ||
      O
```

[1]) Hooker, Journ. Chem. Soc. **61**, 640 [1892].
[2]) Paterno u. Caberti, Gazzetta chimica ital. **21**, 374 [1891].
[3]) Hooker, Journ. Chem. Soc. **61**, 628 [1892].

Entsteht beim viertelstündigen Kochen von 12 g Brom-β-Lapachon mit 400 ccm Natronlauge von 1%[1]). Man fällt die kalte filtrierte Lösung durch Essigsäure und filtriert rasch. Die Ausscheidung des Dioxyhydrolapachols ist in 24 Stunden beendigt. Kleine Prismen oder lange, feine Nadeln. Schmelzp. 181—182°. Beim Auflösen von Dioxyhydrolapachol in konz. Schwefelsäure gehen drei Reaktionen nebeneinander her, es bilden sich:

I. Hydroxy-β-Lapachon = O (ring) — CH_2 — CH(OH) — $C(CH_3)_2$ — O (ring closure); =O; O

II. Hydroxyisolapachol = O; — CH = C(OH) — $CH(CH_3)_2$; — OH; O

III. Hydroxyisolapachol spaltet weiter Wasser ab und geht über in:

a) Isopropylfuran-α-Naphthochinon = O; — CH = C — $CH(CH_3)_2$; — O — (ring closure); O

b) Isopropylfuran-β-Naphthochinon = O (ring closure) — CH = C — $CH(CH_3)_2$; = O; O

Anhydrodioxyhydrolapachol[2]) $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO \cdot C \cdot CH_2CH \cdot C(CH_3)_2 \\ CO \cdot C \cdot OH \quad\quad O\end{matrix}\right.$. Entsteht in kleiner Menge neben Acetoxy-α-Lapachon aus Dioxyhydrolapachol, Schwefelsäure und Essigsäure. Wird dem Reaktionsprodukt durch Natronlauge von 1% entzogen. Gelbe Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 190,5—191°. Löslich in Alkalien mit karmoisinroter Farbe.

Isopropylfuran-α-Naphthochinon[2]) $C_{15}H_{12}O_3$

O; — CH = C — $CH(CH_3)_2$; — O — (ring closure); O

Entsteht bei $^1/_4$ stündigem Kochen von 8 g Dioxyhydrolapachol mit verdünnter Schwefelsäure (200 ccm Vitriolöl + 400 ccm Wasser); das beim Stehen auskrystallisierende Produkt wird 1 Tag mit Natronlauge von 1% digeriert. Beim Kochen von Oxy-α-Lapachon mit Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser). Kanariengelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 110°. Lösung in Vitriolöl intensiv karmoisinrot. Geht durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Oxyisolapachol über.

Isopropylfuran-β-Naphthochinon[2]) $C_{15}H_{12}O_7$

O (ring closure) — CH = C — $CH(CH_3)_2$; = O; O

[1]) Hooker, Journ. Chem. Soc. **61**, 647 [1892]; **69**, 1374 [1896].
[2]) Hooker, Journ. Chem. Soc. **69**, 1376 [1896].

Entsteht neben dem α-Derivat beim Auflösen von Dioxyhydrolapachol oder Oxyisolapachol in konz. Schwefelsäure. Bei längerem Stehen von Isolapacholbromid (erhalten durch Verdunsten eines Gemisches aus 10 g Iso-β-Lapachol, gelöst in 65 ccm Chloroform und 7 g Brom in 30 ccm Chloroform) mit Alkohol. Wird leichter erhalten, wenn man die Lösung von 2,5 g Oxyisolapachol in 100 ccm Essigsäure und 80 ccm Wasser mit 2,5 g Zinkstaub und 40 ccm Salzsäure (1 Vol. Salzsäure und 3 Vol. Wasser) 5 Minuten kocht, filtriert und das Filtrat mit 0,65 g CrO_3 (in 25 g Wasser) versetzt. Rote Nadeln. Schmelzp. 94—95°. Löst sich in Vitriolöl blaugrün; dabei entsteht etwas Isopropylfuran-α-Naphthochinon. Wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge von 1% und beim Stehen mit konz. Salzsäure in Oxyisolapachol um.

Lapachane[1]) $C_{15}H_{16}O$. Die α- und β-Verbindung wird erhalten durch Reduktion von Lapachol (1 T.) mit rotem Phosphor (1 T.) und Jodwasserstoffsäure (4 T.). Das Gemisch siedet bei 310°.

α-Lapachan $C_{15}H_{16}O$

$$—CH_2—CH_2—C\langle{CH_3 \atop CH_3}$$
O

Wird erhalten beim Erwärmen von 20 g α-Lapachon mit 20 g rotem Phosphor und 110 ccm Jodwasserstoffsäure. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 112,5—113,5°.

Pikrat $C_{15}H_{16}OC_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. Schmelzp. 140°. Mäßig löslich in Alkohol.

β-Lapachan $C_{15}H_{16}O_5$

O

$$—CH_2—CH_2—C\langle{CH_3 \atop CH_3}$$

Aus β-Lapachon wie die α-Verbindung erhalten. Öl.

Pikrat $C_{15}H_{16}OC_6H_3O_7N_3$. Schmelzp. 143—144°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung (Unterschied von der α-Verbindung).

Iso-β-Lapachol[2]) $C_{15}H_{14}O_3$

OH

$$—CH=CH—CH\langle{CH_3 \atop CH_3}$$
$$=O$$
O

Entsteht, wenn man zu der Lösung von 10 g 2-Oxynaphthochinon (1,4) in 175 ccm warmem Eisessig 35 ccm Isovaleraldehyd und 50 ccm Salzsäure fügt, das Gemisch 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und darauf in Wasser gießt. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw. Löslich in Kalilauge mit intensiver Purpurfarbe. Absorbiert in Chloroformlösung Brom; beim Stehen des Bromides mit Alkohol entsteht Isopropylfuran-β-Naphthochinon.

Oxyisolapachol[3]) $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_4\langle{CO:C\cdot CH=C(OH)\cdot CH\langle{CH_3 \atop CH_3} \atop COC\cdot OH}$

OH

$$CH=C(OH)\cdot CH\langle{CH_3 \atop CH_3}$$
$$=O$$
O

Entsteht beim 3stündigen Kochen von 6 g Isopropylfuran-α- oder β-Naphthochinon mit 600 ccm Natronlauge von 1%. Nach dem Erkalten leitet man Luft durch und fällt die fil-

[1]) Paternò, Gazzetta chimica ital. **12**, 372 [1882]. — Hooker, Journ. Chem. Soc. **61**, 635 [1892]; **69**, 1365 [1896].

[2]) Hooker, Journ. Chem. Soc. **69**, 1362 [1896].

[3]) Hooker, Journ. Chem. Soc. **69**, 1375 [1896].

trierte Lösung durch verdünnte Salzsäure. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 133,5 bis 134°. Sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol. Löslich in Schwefelsäure unter Bildung von Isopropylfuran-α und β-Naphthochinon.

Farbstoff der Lomatia.

Lomatiol, Oxyisolapachol.

Mol.-Gewicht 258,11.
Zusammensetzung: 69,8% C, 5,4% H, 24,8% O.

$C_{15}H_{14}O_4$.

$$\text{Naphthochinon-Ring mit } —CH=CH—C(OH)(CH_3)_2 \text{ und } —OH$$

Vorkommen: In den Samen[1]) von Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia.

Darstellung: Die Lomatiasamen werden mit kochendem, schwach essigsaurem Wasser ausgezogen. Der Farbstoff scheidet sich beim Abkühlen des Filtrates krystallinisch aus. Zur Reinigung wird er zwei- bis dreimal aus essigsaurem Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 127°. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ebenso in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert der Farbstoff Phthalsäure und Essigsäure. Er ist mehr verwandt mit dem Lapachol und leitet sich vom Isolapachol ab, bildet ein Oxyisolapachol[2]).

Salze und Derivate: **Bariumsalz** $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ba + H_2O$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln.

Calciumsalz $(C_{15}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$. Schwarzrote Krystallkörner.

Silbersalz $C_{15}H_{13}O_4Ag + H_2O$. Kastanienbraunes, krystallinisches Pulver.

Diacetylderivat $C_{15}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. Entsteht, wenn man Lomatiol mit Essigsäureanhydrid und ganz wenig Chlorzink 2—3 Minuten kocht. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 82°.

Dehydro-β-Lapachon $C_{15}H_{12}O_3$ (vgl. auch „Anhydrid" bei Lapachol).

$$\text{Naphthochinon-Ring: } O—(—CH=CH—C(CH_3)_2—)O \text{ (Ringschluss)}, =O$$

Entsteht, wenn man Lomatiol in wenig konz. Schwefelsäure löst und sofort in Wasser gießt. Der Körper wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Rote, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 110—111°.

Oxy-β-Lapachon $C_{15}H_{14}O_4$.

$$\text{Naphthochinon-Ring: } O—(—CH_2—CH(OH)—C(CH_3)_2—)O \text{ (Ringschluss)}, =O$$

Entsteht, wenn man Lomatiol in wenig konz. Schwefelsäure löst und die schwefelsaure Lösung längere Zeit stehen läßt. Dadurch nimmt das Dihydrolapachon 1 Mol. Wasser auf und geht in das Oxy-β-Lapachon über. Rote Nadeln. Schmelzp. 204°. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalien.

[1]) Rennie, Journ. Chem. Soc. 67, 784 [1895].
[2]) Hooker, Journ. Chem. Soc. 69, 1381 [1896].

Farbstoffe der Anthracenreihe.

Krapp.

Der früher so außerordentlich wichtige Farbstoff „Krapp“ ist die Wurzel verschiedener Arten der Gattung Rubia (Rubiaceen), Färberröte, hauptsächlich aus Rubia tinctorum. Die hauptsächlichsten Farbstoffe des Krapps sind in der Wurzel in Form von Glykosiden enthalten, die mehr oder weniger leicht gespalten werden.

Glykoside des Krapps.

I. Ruberythrinsäure = Glykosid des Alizarins.

Mol.-Gewicht 564,22.
Zusammensetzung: 55,3%, 4,9% H, 39,7% O.

$$C_{26}H_{28}O_{14}.$$

$$C_{14}H_6O_2\langle{}^{O \cdot C_{12} \cdot H_{14}O_3(OH)_7}_{OH}$$

Vorkommen: In der Krappwurzel von Rubia tinctorum[1]) und in der Wurzel von Oldenlandia umbellata[2]).

Darstellung: Die Krappwurzel wird mit Alkohol ausgezogen und der Auszug erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag enthält die Säure. Er wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol auf $^1/_3$ abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und etwas Baryt versetzt. Es fällt zunächst ein weißer Niederschlag aus und dann durch mehr Baryt ruberythrinsaures Barium, das man in verdünnter Essigsäure löst. Die essigsaure Lösung wird nahezu mit Ammoniak neutralisiert und dann mit Bleiessig gefällt[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 268—270°. Gelbe, seidenglänzende Prismen (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Sehr schwer löslich in abs. Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol. Löslich in Alkalien mit dunkelroter Farbe. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Alizarin und Glucose[4]):

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Der Körper färbt gebeizte Zeuge nicht. Er besitzt den Charakter einer stark einbasischen Säure.

Derivate: Oktoacetylderivat $C_{26}H_{20}O_6(C_2H_3O_2)_8$. Entsteht aus Ruberythrinsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Schmelzp. 230°. Hellgelbe Nadeln. Schwer in Alkohol, leicht in Essigsäure löslich[5]).

Hexabenzoylderivat[6]) $C_{26}H_{22}O_{14}(C_7H_5O)_6$. Entsteht aus Ruberythrinsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (1 T. NaOH, 15 T. H_2O) nach Schotten-Baumannscher Methode.

Heptabenzoylderivat $C_{26}H_{21}O_{14}(C_7H_5O)_7$. Aus Ruberythrinsäure, Benzoylchlorid und Natronlauge (1 T. NaOH, 8 T. H_2O). Amorph.

[1]) Rochleder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 324 [1851]. — Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 176 [1847]. — Liebermann u. Bergami, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2241 [1887].
[2]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **63**, 1180 [1893].
[3]) Rochleder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 324 [1851].
[4]) Graebe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 296 [1869].
[5]) Liebermann u. Bergami, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2244 [1887].
[6]) Schunk u. Marchlewski, Journ. Chem. Soc. **65**, 187 [1894].

II. Rubiadinglykosid.

Mol.-Gewicht 416,16.
Zusammensetzung: 60,6% C, 4,8% H, 34,6% O.

$$C_{21}H_{20}O_9.$$

```
CH2OH
|
CH · OH
|
CH
|
CH · OH          OH
O   |             |  CO
 \  CHOH         /\/\/
  \ |            |  |  |
   \CH—O—O—      \/\/\
                  |  CO
                 CH3
```

Vorkommen: In der Krappwurzel[1]).

Darstellung: Man kocht die Krappwurzel mit Wasser aus, fällt die Lösung durch überschüssigen Bleizucker und das Filtrat davon mit Ammoniak. Diesen zweiten Niederschlag zerlegt man mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt die freie Schwefelsäure mit Bariumcarbonat und fällt die eingeengte Lösung durch Ätzbaryt. Das Barytsalz zerlegt man durch verdünnte Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt gegen 270° (unter Zersetzung). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Äther. Unlöslich in Kalium, Carbonat und Kalkwasser. Zerfällt beim Kochen mit konz. Schwefel- oder Salzsäure in Rubiadin und Glykose.

$$C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Derivate: **Pentaacetylderivat** $C_{21}H_{15}O_9(C_2H_3O)_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 237°.

Farbstoffe des Krapps.

I. Alizarin, 1,2-Dioxyanthrachinon.

Mol.-Gewicht 240,06.
Zusammensetzung: 70% C, 3,3% H, 26,7% O.

$$C_{14}H_8O_4.$$

```
          OH
      CO  |
 /\/\/\—OH
 |  |  |  |
 \/\/\/
      CO
```

Vorkommen: Im Krapp[2]). In der Wurzel von Oldenlandia umbellata[3]).

Bildung: Beim Kochen[4]) von Ruberythrinsäure mit verdünnten Säuren, oder bei der Gärung derselben. Beim Schmelzen von Dichloranthrachinon, Dibromanthrachinon oder Anthrachinonsulfonsäure mit Kali oder Natron[5]). (Weitere Bildungsweisen s. die betreffende Literatur.)

Darstellung: Aus dem Krapp durch Extraktion mit Alaunlösung[6]). Das käufliche Alizarin[7]) wird in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und die filtrierte Lösung

---

1) Schunk u. Marchlewski, Journ. Chem. Soc. **63**, 969, 1137 [1893].
2) Robiquet u. Colin, Annales de Chim. et de Phys. **34**, 225 [1826].
3) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **63**, 1167 [1893].
4) Rochleder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 295 [1870].
5) Graebe u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 300 [1869]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 14, 332, 505 [1869]; **3**, 359 [1870].
6) Runge, Journ. f. prakt. Chemie **5**, 363 [1824].
7) Kopp, Jahresber. d. Chemie **1878**, 1189.

mit Kohlensäure gefällt. Man filtriert, sobald $^2/_3$ des angewandten Farbstoffes ausgefällt sind (als saures Natriumsalz), zerlegt den Niederschlag mit Salzsäure, löst ihn dann wieder in Natronlauge und leitet in die Lösung Kohlensäure, bis wieder $^2/_3$ des Farbstoffes gefällt sind. Die Behandlung wird noch ein drittes Mal wiederholt und dann das freie Alizarin mit Barytwasser ausgekocht, solange dies noch gefärbt ist.

Das Bariumsalz wird durch Säuren zerlegt[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rote, trimetrische Nadeln. Schmelzp. 289 bis 290°. Siedep. 430°. Sublimiert in orangefarbenen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, löslich in Schwefelkohlenstoff. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe. (Über weitere Eigenschaften und Derivate s. die betreffende Literatur.)

II. Purpurin, 1, 2, 4-Trioxyanthrachinon.

Mol.-Gewicht 256,06.

Zusammensetzung: 65,6% C, 3,1% H, 31,2% O.

$C_{14}H_8O_5$.

[Strukturformel: Anthrachinon-Gerüst mit CO-Gruppen und OH-Gruppen in Stellung 1, 2, 4]

Vorkommen: In der Krappwurzel[2]) wahrscheinlich als Glykosid neben Alizarin (s. dieses).

Bildung: Durch Erhitzen von Alizarin[3]) (1 T.) mit Braunstein (1 T.) und 8—10 T. Schwefelsäure auf 160°.

Darstellung: Das Purpuringlykosid[4]) zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in schwefliger Säure mit einer Mineralsäure auf 50—60°. Um Purpurin von beigemengtem Alizarin zu befreien, krystallisiert man es wiederholt aus heißer Alaunlösung[5]) um, es ist darin leichter löslich als Alizarin. Endlich krystallisiert man es aus wässerigem Alkohol um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 253°. Verliert bei 100° das Krystallwasser und fängt bei 150° an zu sublimieren. Lange, orangefarbene Nadeln. Löslich in Wasser mit tiefgelber Farbe. Löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in kochendem Benzol und Eisessig. Färbt mit Tonerde gebeizte Zeuge scharlach- bis dunkelrot. Löslich mit hochroter Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Fast unlöslich in alkoholischer Natronlauge. Ganz unlöslich in kochendem Kalk- oder Barytwasser, damit einen purpurroten Lack gebend. Löst sich in siedender Alaunlösung mit gelbroter Farbe, die Lösung fluoresciert stark. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Purpurins ab. Die in Wasser unlösliche Verbindung des Purpurins mit Tonerde löst sich in überschüssiger Alaunlösung. Wird von Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert. Diese Säure entsteht auch beim Stehen einer alkalischen Purpurinlösung am Lichte oder beim Behandeln einer solchen Lösung mit rotem Blutlaugensalz[6]). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub[7]) Anthracen. Geht beim längeren Erhitzen auf 300° in Chinizarin über[8]). Geht durch Reduktionsmittel (alkalische Zinnoxydullösung, Natriumamalgam, Phosphor) leicht in Purpuroxanthin über.

Derivate: **Diäthyläther** $C_{14}H_6O_5(C_2H_5)_2$. Aus dem Kaliumsalz und Äthyljodid bei 150°. Rot; krystallinisch. Wenig löslich in Alkohol.

Triacetat[9]) $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 192—193° (Liebermann), 198—200° (Schunk).

---

[1]) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 206 [1876].

[2]) Runge, Journ. f. prakt. Chemie **5**, 363 [1824]. — Debus, Analen d. Chemie u. Pharmazie **56**, 351 [1844]. — Strecker, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **75**, 20 [1849].

[3]) De Lalande, Jahresber. d. Chemie **1874**, 486.

[4]) Kopp, Bulletin de la Soc. chim. [2] **2**, 231 [1864].

[5]) Schunk u. Römer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 551 [1877].

[6]) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 376 [1884].

[7]) Graetz u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 305 [1869].

[8]) Schunk u. Römer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 554 [1877].

[9]) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 192 [1876]. — Schunk u. Römer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 554 [1877].

Brompurpurin $C_{14}H_7BrO_5$. Entsteht beim Erhitzen von Purpurin mit Brom auf 150°. Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 276°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Pseudonitropurpurin $C_{14}H_7NO_7$. Aus Purpurin und rauchender Salpetersäure bei 0°, oder aus 4- oder 3-Nitroalizarin und Salpetersäure (spez. Gew. 1,5). Ferner entsteht es, wenn man Alizarin mit rauchender Salpetersäure zu einem dünnen Brei einrührt. Sobald im Gemisch kein Alizarin mehr spektroskopisch nachweisbar ist, gießt man in Eiswasser[1]). Gelb. Geht im feuchten Zustande allmählich, beim Behandeln mit Alkalien oder beim Kochen mit Wasser sofort in Nitropurpurin über.

Nitropurpurin[1]) $C_{14}H_7O_5NO_2$. Entsteht aus Pseudonitropurpurin beim Lösen in Natron oder beim Kochen mit Wasser. Hochrot. Wird durch rauchende Salpetersäure in Pseudonitropurpurin umgewandelt.

Purpurinamid[2]), **Purpureinaminopurpuroxanthin** $C_{14}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2C_6HNH_2(OH)_2$. Entsteht beim Erhitzen von Purpurin oder Purpurincarbonsäure mit wässerigem Ammoniak auf 150°. Braune, metallgrün glänzende Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und in kalten, verdünnten Säuren; wenig löslich in Äther und in kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser und sehr leicht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Geht beim Behandeln mit Äthylnitrit in Purpuroxanthin über.

III. Purpuroxanthin, Xanthopurpurin, 1,3-Dioxyanthrachinon.

Mol.-Gewicht 240,06.
Zusammensetzung: 70,0% C, 3,3% H, 26,7% O.

$$C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2 .$$

[Strukturformel: Anthrachinongerüst mit CO, CO, OH (1-Stellung) und —OH (3-Stellung)]

Vorkommen: Im rohen, aus Krapp bereiteten Purpurin[3]).

Bildung: 3, 5-Dioxybenzoesäure[4]) wird mit Benzoesäure und Schwefelsäure erhitzt:

[Reaktionsschema: Benzol-COOH + (OH)(OH)-Benzol-COOH = Purpuroxanthin (CO, CO, OH, —OH) + 2 H_2O]

Auch beim Erhitzen von Purpuroxanthincarbonsäure bildet es sich.

Darstellung: Man löst Purpurin in überschüssiger, kochender Natronlauge (von 10%) und setzt so lange $SnCl_2$ hinzu, bis die Lösung gelb gefärbt erscheint. Dann fällt man mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit starker Salzsäure, löst ihn hierauf in Barytwasser, fällt die Lösung mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Sublimiert in gelbroten Nadeln. Schmelzp. 262—263°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Barytwasser und Essigsäure. Löst sich in siedender Alaunlösung und scheidet sich beim Erkalten fast ganz wieder daraus ab. Beim Kochen mit Alkalien an der Luft wird es in Purpurin zurückverwandelt[6]). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Hydropurpuroxanthin reduziert; bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoff entstehen Anthracen und Anthracenhydrür. Gibt auf Tonerdebeize eine gelbe Farbe, die aber beim Avivieren zerstört wird.

[1]) Brasch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1615 [1891].
[2]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 337 [1864]. — Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 212 [1876].
[3]) Schützenberger u. Schiffert, Bulletin de la Soc. chim. **4**, 12 [1865].
[4]) Noah, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **240**, 266 [1887].
[5]) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 214 [1876].
[6]) Rosenstiehl, Annales de Chim. et de Phys. [5] **18**, 224 [1880].

Derivate: **Dimethyläther**[1] $C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. Entsteht durch Erhitzen von Purpuroxanthin mit Kalilauge und Jodmethyl auf 120°. Kleine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 178 bis 180°.

Diäthyläther $C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und in Eisessig. Schmelzp. 170°.

Diacetylderivat $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$ [2]. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 183—184°.

2, 4-Dibrompurpuroxanthin[3] $C_{14}H_6Br_2O_4$. Entsteht beim Behandeln von Purpuroxanthin mit Brom in der Kälte. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 227—230°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl Brompurpurin.

Dinitropurpurin $C_{14}H_6(NO_2)_2O_4$. Entsteht beim Behandeln von Purpuroxanthin mit kalter Salpetersäure (spez. Gew. 1,48). Hellrote Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp. 249 bis 250°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Eisessig.

Purpuroxanthinamid[4] $C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$. Entsteht beim Erhitzen von Purpuroxanthin mit wässerigem Ammoniak auf 150°. Das Produkt wird mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag vom beigemengten Purpuroxanthin durch wiederholtes Lösen in überschüssigem Barytwasser und Fällen mit Säure gereinigt. Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol).

Hydropurpuroxanthin[5] $C_{14}H_{10}O_4$. Man kocht $^1/_2$ Stunde lang 1 T. Purpuroxanthin mit 5 T. Jodwasserstoffsäure und etwas weißem Phosphor. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Äther. Löst sich mit brauner Farbe in kaustischen Alkalien; die Lösung oxydiert sich rasch an der Luft und enthält dann Purpuroxanthin.

IV. Purpuroxanthincarbonsäure, Munjistin.

Mol.-Gewicht 284,06.
Zusammensetzung: 63,4% C, 2,8% H, 33,8% O.

$$C_{14}H_5(OH)_2O_2COOH.$$

Vorkommen: Im Krapp, hauptsächlich in den Mutterlaugen der Purpurindarstellung[6]. In der Wurzel von Rubia sikkimensis[7]. In der Wurzel von Rubia munjista[8].

Darstellung: Die Mutterlaugen, die bei der Umkrystallisation des Purpurins (s. oben) aus Alkohol erhalten werden, werden bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt, worin sich hauptsächlich die Säure auflöst, die durch etwas Jodsäure niedergeschlagen wird. Zur Entfernung anderer Beimengungen wird noch mit Barytwasser gekocht, bis nichts mehr davon aufgenommen wird. Das unlösliche Barytsalz der Purpuroxanthinsäure wird sodann mit Salzsäure zerlegt. Die Säure wird dann aus Alkohol und darauf aus Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldglänzende, wasserhaltige Nadeln (aus wässerigem Alkohol), wasserfreie goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp. 231°. Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem, wasserhaltigen Alkohol und kochenden Eisessig. In Alkalien und in Ammoniak löst sie sich mit roter Farbe, in Alkalicarbonaten mit gelber, in kochender Alaunlösung mit intensiv orangegelber Farbe. Ihre Salze sind rot bis orange. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Purpuroxanthin und Kohlensäure. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Phthalsäure. Färbt mit Tonerde gebeizten und geölten Kattun orangerot, mit Eisensalzen gebeizte Zeuge braun an. Die Färbungen sind aber nicht licht- und seifenecht.

$C_{15}H_6O_6Pb$, orangegelber Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

---

[1] Plath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1204 [1876].
[2] Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 215 [1876].
[3] Plath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1205 [1876].
[4] Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 217 [1876].
[5] Rosenstiehl, Annales de Chim. et de Phys. [5] **18**, 230 [1880].
[6] Schunk u. Römer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 172, 790 [1877].
[7] A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **63**, 1157 [1893].
[8] Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **130**, 325 [1864].

V. Rubiadin, 2, 4-Dioxymethylanthrachinon.

Mol.-Gewicht 254,08.

Zusammensetzung: 70,9% C, 3,9% H, 25,2% O.

$$C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H(CH_3)(OH)_2 = C_{15}H_{10}O_4.$$

(Strukturformel: Anthrachinon mit OH, (?), —OH, CH_3)

Vorkommen: In der Krappwurzel als Rubiadinglykosid[1]) (s. dieses).

Darstellung: Das Rubiadinglykosid wird in konz. Schwefelsäure gelöst, nach 3stündigem Stehen mit Wasser verdünnt und während 2 Stunden auf 100° erwärmt. Zuerst wird das ausgeschiedene Rubiadin aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. ca. 290°. Glänzende, gelbe Nadeln. Unlöslich in kochendem Wasser, in Schwefelkohlenstoff und Kalkwasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Alkalien löst es sich mit roter Farbe. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es Phthalsäure.

Derivate: **Acetylrubiadin** $C_{15}H_9O_4 \cdot C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 225°.

VI. Purpurin-1-Carbonsäure, Pseudopurpurin.

Mol.-Gewicht 300,6.

Zusammensetzung: 60,0% C, 2,7% H, 37,3% O.

$$C_{12}H_4(CO)_2(OH)_3COOH = C_{15}H_8O_7$$ [2]).

Vorkommen: In der Krappwurzel, bildet den Hauptbestandteil des käuflichen Purpurins[3]).

Darstellung: Rohpurpurin (nach Kopps Verfahren dargestellt) wird mit Alkohol behandelt, wodurch die Hauptmenge des Purpurins in Lösung geht; darauf wird das Rohpseudopurpurin zuerst mehrmals mit Chloroform ausgezogen und schließlich der Rest aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 218—220°. Kleine rote Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, schwer löslich in kochendem Benzol und Chloroform. Löslich mit orangeroter Farbe in Alkalicarbonaten. Alkohol fällt daraus die Salze, die zum Teil dissoziieren. In Alaunlösung löst es sich etwas, gleichzeitig entsteht aber ein Tonerdelack. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder leichter mit Alkohol in Kohlensäure und Purpurin. Der Übergang in Purpurin[5]) erfolgt quantitativ beim Erhitzen des Pseudopurpurins auf 180—195°. Beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf 180° wird Triacetylpurpurin gebildet. Versetzt man in kochendem Wasser suspendiertes Pseudopurpurin mit Brom, so bildet sich Monobrompurpurin. Zersetzt die Carbonate der Erdmetalle und bildet mit diesen unlösliche Salze, sie färbt daher gebeizte Zeuge nicht in Gegenwart von Calciumcarbonat. Färbt nur in destilliertem Wasser.

Rubichlorsäure (Chlorogenin) und Chlororubin.

$C_{14}H_8O_9$ (?).

Vorkommen: In der Wurzel[6]) und im Kraute[7]) von Rubia tinctorum. Im Kraute[8]) von Asperula odorata, Galium verum und Galium aparine, sowie in den chinesischen Gelb-

[1]) Schunk u. Marchlewski, Journ. Chem. Soc. **63**, 969, 1137 [1893]; **65**, 182 [1894].
[2]) Liebermann u. Plath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1618 [1877].
[3]) Schützenberger u. Schiffert, Bulletin de la Soc. chim. **4**, 13 [1865].
[4]) Grube u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **7**, 305 [1869].
[5]) Rosenstiehl, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1546 [1874]. — Plath, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 614 [1877].
[6]) Rochleder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 327 [1851].
[7]) Willigk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **82**, 399 [1851].
[8]) Schwarz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **80**, 333 [1851].

schoten. In der Chaywurzel[1]). Rubichlorsäure ist wahrscheinlich identisch mit Chlorogenin[2]) aus der Krappwurzel.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblos, amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Rubichlorzinn wird nicht durch Bleizucker gefällt, schwach durch Bleiessig, reichlich durch Bleiacetat und Ammoniak. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Ameisensäure und Chlororubin. Chlororubin bildet ein dunkelgrünes, amorphes Pulver, löslich in Alkalien mit blutroter Farbe.

Farbstoffe und Bestandteile der Chaywurzel.

Vorkommen: Die Chaywurzel, auch indischer Krapp genannt, ist die Wurzel von Oldenlandia umbellata. Führt in Indien, je nach den Distrikten, den Namen: Turbuli (Bengalen), Cheri-vello (Telugu), Ché oder Chay, Sayavee, Imbural (Tamil). Die Pflanze ist ein kleiner Busch, der sandige Plätze liebt, besonders an der Meeresküste. Die Wurzeln sind von orangegelber Farbe, getrocknet werden sie graugrün. Die färbenden Bestandteile finden sich besonders in der Rinde.

Die Chaywurzel besitzt auf Tonerde und Eisenbeize die gleiche Färbekraft wie der Krapp, beim Vergleich der Ausfärbungen nach dem Seifen; vor demselben ist die Färbung etwa nur halb so kräftig. Die Farbtöne sind durchweg mehr blau, die Lilas voll und glänzend. Auf mit Türkischrotöl präpariertem Zeuge gibt sie blauere Töne als der Krapp. Die Färbungen sind sehr seifenecht.

Darstellung: a) Zerriebene Chaywurzel[3]) wird mit 10 Gewichtsteilen einer Schwefligsäurelösung maceriert, wobei gelegentlich durchgerührt wird. Die gelbbraune Flüssigkeit wird abdekantiert, der Rückstand ausgepreßt und noch einmal mit schwefliger Säure behandelt. Die vereinigten Lösungen werden dann mit 3proz. Schwefelsäure (vom Gewicht der angewandten Wurzel) zum Kochen erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wird getrocknet, mit Toluol ausgekocht, und die Toluollösung mit heißer verdünnter Natronlauge geschüttelt. Aus der alkalischen Lösung entfernt man das Alizarin mittels Chlorbariumlösung, fällt dann mit Salzsäure die Anthragalloldimethyläther und trennt diese. Krystallisation aus Alkohol und durch Versetzen der konz. alkoholischen Lösung mit Ammoniak.

b) Nach der Extraktion mit schwefliger Säure wird die Chaywurzel mit kochendem Kalkwasser behandelt; die auf solche Weise erhaltene braune Lösung scheidet nach längerem Stehen einen braunen, harzigen Niederschlag aus. Dieses Produkt wird mit Toluol ausgekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert und die Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann neutralisiert, und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Der Niederschlag aus der Toluollösung wird gleichfalls in Alkohol gelöst, mit Ammoniak behandelt, wiederum filtriert, und der Niederschlag in Isobutylalkohol gelöst, und mittels Ammoniak der Hystazarin-Monomethyläther gefällt. Als Hauptbestandteile enthält die Chaywurzel also: Ruberythrinsäure, Alizarin (s. dieses), Anthragalloldimethyläther A und B, Rubichlorsäure, Metaoxyanthrachinon, Hystazarinmonomethyläther und ein Wachs $(C_{10}H_{18}O)_n$.

Anthragalloldimethyläther A.

Mol.-Gewicht 284,12.

Zusammensetzung: 67,69% C, 4,2% H, 28,2% O.

$$C_{16}H_{12}O_5 .$$

CO

— OCH_3

— OH

CO

OCH_3

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 209°; teilweise sublimierbar. Wenig löslich in Eisessig und Toluol; unlöslich in Chloroform

---

[1]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **63**, 1182 [1893].

[2]) Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **66**, 174 [1848]; **87**, 344 [1853].

[3]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **63**, 1160 [1893]; **68**, 817 [1895]; vgl. auch Böck, Wiener Monatshefte **23**, 1008 [1902]. — Schützenberger u. Schröder, Farbstoffe. S. 279. — Schwartz u. Köchlin, Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse **5**, 302 [1832].

und Schwefelkohlenstoff. Löslich in Alkalicarbonaten mit hochroter Farbe. Die Salze mit Alkalien und alkalischen Erden werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Bei der Destillation mit Zinkstaub erhält man Anthracen. Salpetersäure oxydiert zu Phthalsäure. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird die Anwesenheit von 2 Methoxylgruppen festgestellt.

Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure auf 150° wird er in Anthragallolmonomethyläther verwandelt. Mit Schwefelsäure bei 180° entsteht direkt Anthragallol. Der Äther färbt gebeizte Zeuge nicht an.

Derivate: Monoacetylderivat. Entsteht beim Behandeln des Äthers mit Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 213—215°.

Trimethyläther $C_{14}H_5O_5(CH_3)_3$. Entsteht bei Behandlung des Anthragalloldimethyläthers mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol und Essigsäure). Schmelzp. 168°.

Kaliumsalz $C_{16}H_{11}O_5K$. Entsteht mit Kaliumacetat. Glitzernde, violette Blättchen. Wird an der Luft rasch zersetzt (Unterschied von den übrigen Anthragallolderivaten).

Ammoniumsalz $C_{16}H_{11}O_5(COH_3)$. Schwer löslich in Alkohol.

Anthragalloldimethyläther B.[1])

Mol.-Gewicht 284,12.

Zusammensetzung: 67,6% C, 4,2% H, 28,2% O.

$$C_{16}H_{12}O_5.$$

CO

—OH

—OCH_3

CO

OCH_3

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 230—232°. Lange, dünne, strohgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, Essigsäure und Äther. In Alkalien löslich mit roter Farbe. Gleicht dem Körper A sehr. Mit Kaliumacetat bildet sich kein schwer lösliches Salz. Mit Dimethylsulfat liefert er den gleichen Trimethyläther wie der Körper A. Ammonium- und Bariumsalz sind leicht in Alkohol löslich (Unterschied von A). Er wird auch von Schwefelsäure schwieriger angegriffen, erst nach 7stündigem Erwärmen wurde eine Substanz erhalten, die sich in Alkalien mit grüner Farbe löste und wohl als Acetylanthragallol nach allen Eigenschaften angesehen werden muß. Bei 5stündigem Erhitzen mit Kalilauge auf 180° wird er in ein Gemisch von Mono- und -Dimethyläther übergeführt.

Monoacetylderivat. Entsteht bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp. 175°.

Alizarin-o-methyläther.

Mol.-Gewicht 254,08.

Zusammensetzung: 70,9% C, 3,9% H, 25,2% O.

$$C_{15}H_{10}O_4.$$

Darstellung: Wird von dem Ammoniumsalze (s. oben) mit Säuren ausgefällt. Konnte bisher synthetisch noch nicht dargestellt werden. Bei derartigen Versuchen bildet sich stets die m-Verbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, orangerote Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 178—179°. Enthält 1 Mol. Krystallwasser; dasselbe verliert er über Schwefelsäure. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol; wenig in heißem Wasser. Wird äußerst leicht, schon durch kochendes Barytwasser, hydrolytisch gespalten. Die roten Lösungen der Alkali- und Erdmetalle werden beim Kochen zersetzt; es bildet sich dabei Alizarin. Ebenso wird Alizarin beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure auf 150° erhalten. Bei der

---

[1]) A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. **23**, 288 [1907]. — Böck, Wiener Monatshefte **23**, 1008 [1902].

Behandlung mit Dimethylsulfat entsteht daraus der Alizarindimethyläther vom Schmelzp. 210—212°. Blaßgelbe, glänzende Nadeln[1]). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp. 209—210°.

Hystazarinmonomethyläther.[2])

$C_{14}H_7O_3(OCH_3)$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, glänzende, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 232°. Höher erhitzt, sublimiert er. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. Mit Zinkstaub erhitzt, werden diese Lösungen orangebraun, nehmen aber an der Luft die ursprüngliche Farbe wieder an. Das Ammoniumsalz ist in Alkohol leicht löslich. Der Hystazarinäther färbt gebeizte Stoffe nicht. Dimethylsulfat führt in einen Dimethyläther $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2$ über, der aus Alkohol und Essigsäure krystallisiert, blaßgelbe, glänzende Nadeln bildet, die den Schmelzp. 235—236° besitzen. Mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, wird unter Abspaltung von Chlormethyl Hystazarin gebildet.

Hystazarin, 2, 3-Dioxyanthrachinon.

Mol.-Gewicht 240,06.
Zusammensetzung: 70,0% C, 3,3% H, 26,7% O.

$C_{14}H_8O_4$.

CO
—OH
—OH
CO

Vorkommen: Als Monomethyläther[3]) (s. oben) neben anderen Körpern in der Chaywurzel.

Bildung: 30 g Brenzcatechin[4]) werden mit 42 g Phthalsäureanhydrid und 30 g konz. Schwefelsäure auf 180—200° erhitzt (wobei auch etwas Alizarin entsteht):

$$C_6H_4(CO)_2O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2 + H_2O$$

Darstellung: Der Hystazarinmonomethyläther wird mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt. Unter Abspaltung von Chlormethyl bildet sich das Hystazarin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Orangegelbe, feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 260°. Unlöslich in siedendem Toluol, fast unlöslich in Benzol, äußerst schwer in heißem Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter, in Schwefelsäure mit blutroter Fabe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Reduziert beim Kochen Silberlösung. Geht durch längeres Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200 bis 205° partiell in Alizarin über. Färbt Eisen-, Chrom- und Aluminiumbeizen nur schwach an. Gibt aber mit einigen anderen Oxyden (Scheurersche Beizen) lebhaft gefärbte Lacke[5]).

Derivate: Calciumsalz $C_{14}H_6O_4Ca$. Dunkelvioletter Niederschlag[6]).

Bariumsalz $C_{14}H_6O_4Ca$. Dunkelblauer Niederschlag.

Dimethyläther $C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. Goldgelbe Nadeln[7]) (aus Eisessig).

---

1) Graebe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 152 [1905]. — Graebe u. Thode, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **349**, 207 [1906].
2) A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. **23**, 288 [1907].
3) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **63**, 1160 [1893].
4) Liebermann u. Hohenemser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1778 [1902]. — Liebermann u. Schöller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 2501 [1888].
5) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1496 [1902].
6) Schöller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 683 [1889].
7) Lagodzinski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 118 [1895].

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak entsteht 2, 3-Dimethoxyanthracen.

Monoäthyläther[1]) $C_{14}H_7O_3(OC_2H_5)$. Entsteht neben dem Diäthyläther beim Kochen von 1 T. Hystazarin mit 1 T. festem Kali, etwas Wasser und Äthyljodid. Nach dem Abdestillieren des Jodäthyls bleibt der Diäthyläther ungelöst. Aus der alkalischen Lösung wird durch Salzsäure der Monoäthyläther gefällt. Undeutliche, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 234—240°. In Alkalien und Erden mit roter Farbe löslich.

Diäthyläther[1]) $C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Darstellung s. Monoäthyläther. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 160—163°.

Diacetylderivat $C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp. 205—207°.

Anthracenderivate der Rhabarberwurzel.

I. Chrysophansäure.

Mol.-Gewicht 254,08.

Zusammensetzung: 70,9% C, 3,9% H, 25,2% O.

$C_{15}H_{10}O_4$.

[Strukturformel mit OH, CH₃, CO, CO, OH][2]) oder [Strukturformel mit OH, OH, CO, CO, —CH₃][3]) oder [Strukturformel mit OH, CO, CO, OH—, —CH₃][4])

Vorkommen: In der Wurzel von Rumex obtusifolius[5]). In der Rhabarberwurzel. Rheum officinale[6]). In der Flechte Parmelia parietina[7]). In den Sennesblättern und in der Rinde Cassia Bijuga[8]). In der Cascara sagrada[9]). In den Wurzeln von Rumex nepalensis[10]). Im Rheum rhaponticum. In der Rinde von Rhamnus frangula[11]). In Rumex ecclonianus[12]).

Bildung: Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Chrysarobin an der Luft[13]).

Darstellung: Die Rhabarberwurzel[14]) wird erschöpfend mit Äther extrahiert und der Extrakt mit Sodalösung ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert die Säure aus. Die zerkleinerte Rhabarberwurzel[15]) von Rheum rhaponticum wird mit 70proz. Alkohol extrahiert und darauf die Flüssigkeit zu einem dünnflüssigen Extrakte eingedampft und so

---

[1]) Schöller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 683 [1902].
[2]) Jowett u. Potter, Journ. Chem. Soc. **81**, 1528 [1902].
[3]) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 169 [1876].
[4]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe **2**, 117 [1909].
[5]) v. Thann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 324 [1858].
[6]) Hesse, Annalen d. Chemie **309**, 32 [1899]. — Tschirch, Archiv d. Pharmazie **245**, 680 [1907]. Vgl. auch Brandes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 85 [1834]. — Geiger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **9**, 91 [1834]. — Dulk, Archiv d. Pharmazie **17**, II, 26 [1836]. — Schloßberger u. Döpping, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **50**, 196 [1844]. — v. Thann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **107**, 324 [1858]. — Grothe, Chem. Centralbl. **1862**, 107.
[7]) Rochleder u. Held, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 12 [1843].
[8]) Vogel, Archiv d. Pharmazie **206** [1868].
[9]) Leprince, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 60 [1899].
[10]) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **291**, 306 [1896].
[11]) Limousin, Journ. de Pharm. et de Chim. **1885**, 80. — Aweng, Pharmaz. Centralbl. **1898**, 776; Apoth.-Ztg. **15**, 537 [1900]; **17**, 372 [1902]. — Le Prince, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 60 [1899]. — Jowett, Chemical examination of Cascare bark. Papers of the Wellcome chemical research laboratories **1904**, Nr. 47.
[12]) Frank Tutin u. Clewer, Journ. Chem. Soc. **97**, 1—11 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 935.
[13]) Liebermann u. Seidler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 36 [1882].
[14]) Rochleder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 373 [1869]. — Warren de la Rue u. Müller, Jahresber. d. Chemie **1857**, 516. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **309**, 32 [1899].
[15]) Tschirch u. Cristofoletti, Archiv d. Pharmazie **243**, 434 [1905].

lange mit Äther durchgeschüttelt, bis keine Niederschläge mehr eintreten. Der Niederschlag besteht aus dem Glykosid Rhaponticin. Die ätherische Lösung wird durch Destillation vom Äther befreit und der Rückstand mit 10 proz. Sodalösung in der Kälte behandelt, wobei die Chrysophansäure ungelöst bleibt, während die anderen Oxymethylanthrachinone in Lösung gehen. Der noch unreine Rückstand wird nun in 10 proz. Kalilauge gelöst und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet. Die sich hierbei abscheidende Chrysophansäure wird wiederum gelöst und so fort, bis die überstehende Flüssigkeit farblos bleibt. Schließlich wird sie aus Benzol umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Die reine Chrysophansäure[5]), auch in großen Dosen gegeben, ist ganz unschädlich für den Organismus; sie zeigt keine purgative Wirkung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelbe Blättchen. Schmelzp. 196° (für die reine methoxylfreie Säure)[2]). Unlöslich in Wasser und kalten Lösungen von Alkalicarbonaten. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther. Diese Lösungen färben tierische Faser intensiv gelb. Löst sich in Alkalihydraten kirschrot, Säuren fällen sie aus diesen Lösungen in gelben Flocken. Kalkwasser fällt kirschrote Flocken, ebenso Barytwasser beim Kochen. Ammoniak löst Chrysophansäure zunächst nicht, bei längerer Berührung geht sie jedoch mit kirschroter Farbe in Lösung, die nach 24 Stunden violettrot wird. Konz. Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, Eisenchlorid färbt dunkelbraunrot. Von verdünnter Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, beim Erwärmen mit konz. Säure entsteht Tetranitrochrysophansäure[3]) $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$. Mit starkem Ammoniak erhitzt auf 200° entsteht Aminochrysophansäure[3]). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht 2-Methylanthracen[4]). Chrysophansäure färbt folgendermaßen:

ungebeizte Wolle und Seide . . . . citronengelb

gebeizte Wolle:

Aluminiumbeize . . . . rotorange
Chrombeize . . . . kräftige Rotfarbe
Zinn . . . . blasses Lachsrot
Eisen . . . . helles Braun.

Derivate: Bariumsalz $C_{15}H_{10}O_4Ba(OH)_2 + H_2O$. Rote Flocken aus Alkohol.

Tetranitrochrysophansäure $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$. Entsteht beim Erwärmen von Chrysophansäure mit konz. Salpetersäure. Gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln, die sich beim Schmelzen zersetzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Ist eine starke Säure, sie bildet Salze, die schlecht krystallisieren. Wird von Ammoniak sofort zersetzt. Färbt Beizen nur schwach an[5]).

Aminochrysophansäure $CH_3 \cdot C_{14}H_5(OH) \cdot O_2 \cdot NH_2$. Entsteht beim Erhitzen von Chrysophansäure mit Ammoniak auf 200°, oder wenn man Chrysophansäure unter häufigem Umschütteln längere Zeit mit Ammoniak[6]) stehen läßt. Die vom Ungelösten filtrierte Säure wird angesäuert, der Niederschlag zur Reinigung in das leicht lösliche Barium- oder Strontiumsalz verwandelt und die Salze durch Mineralsäuren zersetzt. Krystallinisches, kirschrotes Pulver. Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit prächtig purpurvioletter Farbe.

Diaminochrysophansäure, Chrysophanimidammoniak $C_{15}H_{12}N_2O_2$. Entsteht beim Erhitzen von Chrysophansäure mit nicht zuviel Ammoniak auf 150°[7]): $C_{15}H_{10}O_4 + 2\,NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_2 + 2\,H_2O$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Salzsäure behandelt, dann in kaltem Barytwasser gelöst und durch Salzsäure gefällt. Löslich in Alkalien und Barytwasser. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird sie in Ammoniak und Aminochrysophansäure gespalten.

---

[1]) Marfori, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1292.
[2]) Österle, Archiv d. Pharmazie **243**, 434 [1905]. — Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 179 [1876]. — Tschirch, Berichte d. pharm. Gesellschaft **8**, 189 [1898]. — Tschirch u. Heuberger, Festschrift f. Prof. Vogl 1904; Archiv d. Pharmazie **240**, 605 [1902]. — Grandis, Jahresber. d. Chemie **1892**, 1654. — Gilson, Archive internat. de Pharmakodynamie et de Thérapie **14**, 487 [1905]. — Jowett u. Potter, Journ. Chem. Soc. **83**, 1328 [1903].
[3]) Liebermann u. Giesel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 175 [1876].
[4]) Jowett u. Potter, Journ. Chem. Soc. **81**, 1528 [1902].
[5]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1497 [1902].
[6]) Hesse, Annalen d. Chemie **309**, 32 [1899].
[7]) Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 218 [1876].

Acetylchrysophansäureimid $C_{15}H_8(C_2H_3O)NO_2$. Bildet sich beim Kochen von Diaminochrysophansäure mit Essigsäureanhydrid. $C_{15}H_2N_2O_2 + (C_2H_3O)_2O = C_{17}H_{11}NO_3 + NH_4C_2H_3O_2$. Violette, metallglänzende Nadeln (aus Chloroform). Unlöslich in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Chloroform, in dem es sich mit grüner Farbe löst. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe.

Monoacetylverbindung[1]) $C_{17}H_{12}O_5$. Erhält man, wenn man Chrysophansäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid löst, 48 Stunden stehen läßt und darauf das Anhydrid verdunsten läßt. Schöne gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp. 152°. Leicht löslich in Alkohol, gibt in dieser Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote, mit Kalilauge eine schön rote Färbung.

Diacetylverbindung $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Entsteht durch Kochen von Chrysophansäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Blaßgelbe Blättchen. Schmelzp. 208°. Löst sich nur allmählich in verdünnter Natronlauge mit roter Farbe, längeres Erwärmen verseift. Schwer löslich in Äther[2]), leicht in Eisessig[3]).

Dibenzoylverbindung $C_{15}H_8(C_7H_5O)_2O_4$. Lange, unregelmäßig rechtsseitige Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp. 200°. Schwer löslich in Benzol.

Chrysophansäuremonomethyläther $C_{15}H_9O_3(OCH_3)$. Entsteht durch Kochen von Chrysophansäure mit Dimethylsulfat[4]) bei Gegenwart von Kalilauge. Es scheidet sich ein Gemisch von unveränderter Säure, deren Mono- und Dimethyläther aus. Zur Trennung dieses Gemisches wird die ausgeschiedene Masse mit verdünnter Natronlauge so lange ausgekocht, bis die jeweilig abfiltrierte Flüssigkeit kaum noch rot gefärbt ist. Aus der intensiv rot gefärbten Lauge scheidet sich nach einiger Zeit der Monomethyläther in langen, zu Klumpen verfilzten Nadeln aus. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung wird die Abscheidung beschleunigt. Zur Reinigung wird er wiederholt aus verdünnter Essigsäure und Alkohol umkrystallisiert. Orange gefärbte Nadeln. Schmelzp. 204°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

Acetylmonomethylchrysophansäure entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 204—205°.

Chrysophansäuredimethyläther $C_{15}H_8O_2(OCH_3)_2$. Entsteht neben dem Monomethyläther beim Kochen von Chrysophansäure mit Dimethylsulfat. Zur Reinigung wird der in Natronlauge unlösliche Rückstand (s. oben) in Essigsäure gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und einige Zeit mit Blutkohle gekocht. Die beim Erkalten sich aus dem Filtrat abscheidenden Krystalle werden noch mehrmals so behandelt. Er wird gereinigt durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigsäure und verdünntem Alkohol. Derbe, gelborangefarbene Nadeln. Schmelzp. 195°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol und Toluol, sowie in einer wässerigen Lösung von Pyridin; sehr wenig löslich in heißem Wasser, Äther und Petroläther. Aus der alkoholischen Lösung wird er durch Zusatz von Petroläther gefällt. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit roter Farbe.

Glykosid der Chrysophansäure, Chrysophanin.

Mol.-Gewicht 416,16.

Zusammensetzung: 60,6% C, 4,8% H, 34,6% O.

$$C_{21}H_{20}O_9.$$

Vorkommen: Im chinesischen Rhabarber[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, geruch- und geschmacklose Nadeln (aus 92proz. Alkohol). Schmelzp. undeutlich zwischen 242—249°. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Toluol; wenig löslich in Eisessig; leicht löslich in Pyridin. Unlöslich in Ammoniak, färbt aber die Flüssigkeit rot. Löslich in Natronlauge mit rotbrauner Farbe. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren gespalten:

$$C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

---

1) Hesse, Annalen d. Chemie **309**, 39 [1899].
2) Pilz, Jahresber. d. Chemie **1861**, 392.
3) Liebermann u. Seidler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1607 [1878].
4) Österle, Archiv d. Pharmazie **243**, 434 [1905].
5) Gilson, Archive internat. de Pharmakodynamie et de Thérapie **14**, 487 [1905].

Chrysarobin.

Mol.-Gewicht 240,09.

Zusammensetzung: 75,0% C, 5,0% H, 20,0% O.

$C_{15}H_{12}O_3$.

```
        OH
    CH3 |  OH
    |   C  |
   /\/\/\/\  (?)
  |   |   |
   \/\/\/
     CH |
        OH
```

Vorkommen: Im Goa- oder Arrarobapulver[1]).

Darstellung: Goapulver wird mit Benzol ausgekocht, die Benzollösung wird verdunstet, und das ausgeschiedene Produkt wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Das Chrysarobin selbst besitzt keine purgierende Wirkungen, während sein Oxydationsprodukt[2]), das aus einem Gemisch verschiedener Isomeren zu bestehen scheint, energische purgative Wirkungen hervorbringt. Erzeugt auf der Haut und besonders auf den Schleimhäuten Rötung, Schwellung und selbst Pusteln. Die auf der Haut zurückbleibenden Flecke können durch Benzol entfernt werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine gelbe Blättchen und Nadeln. Schmelzpunkt 177°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Unlöslich in sehr verdünnter Kalilauge, löst sich in stärkerer mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Luft in die alkalische Lösung geleitet, erzeugt Chrysophansäure[3]). Sublimiert unter starker Verkohlung in gelben Blättchen. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Methylanthracen. Färbende Eigenschaften besitzt es nicht. Polymerisiert sich beim Erhitzen der Lösung in Eisessig[4]). Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure Chrysophanhydranthron.

Derivate: **Monoacetylchrysarobin**[4]) $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3$. Entsteht bei 3—4stündigem Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid. Blaßgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp. 188—190°.

Diacetylchrysarobin[5]) $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$. Entsteht beim 6stündigen Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid. Rhombische Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp. 216°. Die Lösungen in Eisessig und in Alkohol fluorescieren blau.

Triacetylchrysarobin[5]) $C_{15}H_9(C_2H_3O)_3O_3$. Entsteht beim 1stündigen Kochen von Chrysarobin oder Chrysophanhydranthron mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Prismen von Doppelpyramiden. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol und Alkohol.

Hexaacetyldichrysarobin[5]) $C_{30}H_{18}(C_2H_3O)_6O_6$. Entsteht beim mehrstündigen Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nicht krystallisierend. Schmelzp. 125°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol.

Nepodin[6]) $C_{18}H_{16}O_4$. In den Wurzeln von Rumex nepalensis, Rumex palustris und obtusifolius neben Chrysophansäure. Wird dem ätherischen Extrakt durch Sodalösung entzogen. Goldgelbe Nadeln und Blättchen (aus Benzol und Ligroin). Schmelzp. 158°. Sublimiert schon bei ca. 85°. Färbt mit Tonerde gebeizte Stoffe gelb.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_2O_4$. Tafeln, schmilzt bei 148° unter Zersetzung.

Sennachrysophansäure[7]) $C_{15}H_{10}O_4$. In der aus den Sennesblättern mit Ammoniak extrahierten Anthraglucosennin. Schmelzp. 171—172°. Löst sich beim Übergießen mit Ammoniak nicht, wird aber bald rosa und allmählich kirschrot.

---

[1]) Attfield, Pharm. Journ. **5**, 721 [1875]. — Liebermann u. Seidler, Annalen d. Chemie **212**, 36 [1882].

[2]) Marfori, Chem. Centralbl. **1900**, I, 1292.

[3]) Jowett u. Potter, Journ. Chem. Soc. **81**, 1575 [1902].

[4]) Hesse, Annalen d. Chemie **309**, 64 [1899].

[5]) Hesse, Annalen d. Chemie **309**, 62f. [1899].

[6]) Hesse, Annalen d. Chemie **309**, 48 [1899].

[7]) Tschirch u. Hiepe, Archiv d. Pharmazie **238**, 435 [1900].

Chrysophanhydranthron $C_{15}H_{12}O_3 = OH \cdot C_6H_2(CH_3) \langle {CH_2 \atop CO} \rangle C_6H_3 \cdot HO$. Entsteht, wenn man die Chrysophansäure[1]) in 15 T. Eisessig auflöst, 3 T. Zinn hinzufügt und nun in das kochende Gemisch allmählich rauchende Salzsäure einträgt. Die schwach hellgelb gewordene Lösung wird filtriert und mit dem 5fachen Volumen Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgepreßt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Entsteht ferner durch Kochen von Chrysophansäure[2]) mit Jodwasserstoff vom spez. Gew. 1,7. Hellgelbe, mikroskopische Blättchen. Schmelzp. 205—210°.

Diacetylchrysophanhydranthron $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$. Entsteht beim Kochen von Chrysophanhydranthron mit Essigsäureanhydrid. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 238—240°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol.

II. Emodin (Frangulaemodin) Trioxymethylanthrachinon.

Mol.-Gewicht 270,08.
Zusammensetzung: 66,7% C, 3,7% H, 29,6% O.

$$C_{15}H_{10}O_5.$$

HO, HO — CO — CH₃, OH

Vorkommen: In der Rhabarberwurzel[3]). In der Faulbaumrinde (Rhamnus frangula)[4]). Im chinesischen Rhabarber[5]). In der Cascara sagrada[6]), und zwar als Glykosid. In Rhamnus cuilludica. In Rhamnus purshianos[7]).

Bildung: Beim Kochen von Frangulin mit verdünnten Säuren.

Darstellung: Die Frangularinde[8]) wird mit kaltem, verdünntem Ammoniak ausgezogen, der aus dem Auszug mit Salzsäure gefällte Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung einige Zeit mit Salzsäure erhitzt und hierauf mit Wasser gefällt. Der gewaschene und scharf getrocknete Niederschlag wird mit heißem Toluol ausgezogen. Es bleibt dabei ein braunroter Rückstand. Aus dem Toluol scheidet sich das Emodin in dunkelgefärbten Krusten ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Toluol unter Zusatz von Blutkohle wird das Emodin immer heller und kann dann aus Eisessig umkrystallisiert werden.

Bestimmung: 0,1 g gepulverte Faulbaumrinde wird mit 10 Tropfen Weingeist benetzt und dann mit 10 ccm Wasser aufgekocht. Nach dem Erkalten wird mit 10 ccm Äther umgeschüttelt und 3 ccm des gelbgefärbten Äthers mit 3 ccm Ammoniak umgeschüttelt. Das Ammoniak soll nach dem Verdünnen mit 20 ccm Wasser noch deutlich kirschrot gefärbt sein.

Physiologische Eigenschaften: Der abführend[9]) wirkende Bestandteil ist in der Rinde z. T. als Kaliumsalz, z. T. in freier alkalibindender Form enthalten. Die alkoholischen Rindenauszüge werden zum Trocknen eingedampft und mit alkoholischer Kalilauge versetzt, wobei ein Niederschlag entsteht, der gereinigt und getrocknet 26% Kali enthalten, nicht bitter schmecken und abführend wirken soll. Die Wirksamkeit[7]) des Extraktes beruht weniger auf den freien als vielmehr auf den gebundenen Oxymethylanthrachinonen. Diese Wirksamkeit wird auch nicht vermindert, wenn man zur Beseitigung der Bitterkeit bei der Extraktbereitung Magnesia hinzusetzt.

---

1) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 436 [1888].
2) Hesse, Annalen d. Chemie **284**, 194 [1895].
3) Warren de la Rue u. Müller, Journ. Chem. Soc. **10**, 300 [1857]. — Rochleder, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **2**, 373 [1869].
4) Liebermann u. Waldstein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1775 [1876].
5) Hesse, Annalen d. Chemie **309**, 41 [1899].
6) Leprince, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 60 [1899].
7) Tschirch u. Pool, Archiv d. Pharmazie **246**, 315 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 808.
8) Österle, Archiv d. Pharmazie **237**, 699 [1899]; vgl. auch Combes, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 800 [1907].
9) Hager, Handb. d. pharmaz. Praxis (Ergänzungsband) **4**, 340 [1908].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Seideglänzende Nadeln von rotorange Farbe. Schmelzp. 250° (254—255° aus Alkohol)[1]). Verliert bei 47° Wasser. Löslich in Alkohol, Amylalkohol und Eisessig, weniger in Benzol. Löslich in Ammoniak mit blaustichiger roter Farbe, in Alkalien mit roter Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv rot gefärbte Lösung. Gießt man die kalt bereitete Schwefelsäureemodinlösung in Wasser, so entsteht eine goldgelbe Färbung, nach einigem Stehen scheiden sich Flocken aus, und die Flüssigkeit wird farblos. Erhitzt man Emodin einige Zeit mit konz. Schwefelsäure, bringt einige Tropfen in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so entsteht eine kirschrote Färbung. Eine alkalische Lösung gibt mit essigsaurem Kupfer einen farbigen Niederschlag — violett; mit essigsaurem Blei — gelb; mit Bariumhydroxyd — rot. Übergießt man einige Krystalle des Emodins mit kaltem Barytwasser, so färben sie sich sofort dunkel, und die Flüssigkeit nimmt nach wenigen Sekunden eine intensiv kirschrote Färbung an. Beim Behandeln mit Propionsäureanhydrid entsteht ein Derivat vom Schmelzp. 121—122°, Nädelchen von dunkel maisgelber Farbe. Läßt sich mit Zinn und Salzsäure reduzieren. Bei der Zinkstaubdestillation[2]) liefert es einen Kohlenwasserstoff, der aus Essigsäure in gelblichen Schuppen krystallisiert vom Schmelzp. 194,5°, dessen Lösung in Essigsäure grünlich fluoresciert, dessen Pikrinsäureverbindung rubinrote Nadeln vom Schmelzp. 127° bildet, und die bei der Oxydation mittels Salpetersäure ein aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 175—176° krystallisierendes Produkt liefert. Frangulaemodin muß deshalb als Derivat des β-Methylanthracens aufgefaßt werden.

Derivate: Dibenzoylemodin $C_{15}H_8O_5(C_6H_5CO_4)_2$. Entsteht beim Schütteln von Emodin in Natronlauge mit Benzoylchlorid. Bräunlichgelbe Nädelchen. Schmelzp. 225°.

Frangulaemodintrimethyläther[3]) $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_3$. Haarfeine, verfilzte, hellgelbe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure); kurze, konzentrisch angeordnete Nadeln (aus heißem Alkohol); lange büschelförmige Nadeln (aus Holzgeist); dicke Nadeln (aus Aceton). Schmelzp. 225°. Sehr leicht löslich in Essigsäure, Chloroform, Aceton und Pyridin, weniger in Essigester, Benzol, Holzgeist und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in konz. Salpetersäure mit orangeroter Farbe.

Acetylemodin[1]) $C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$. Lange hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 196—197°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure, Toluol und konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; wird beim Kochen gespalten.

Benzoylemodin $C_{15}H_8O_5(C_6H_5CO)_2$. Nadeln aus Chloroform und Alkohol). Schmelzp. 223—224°. Leicht löslich in Chloroform, Essigsäure, Essigester, Benzol; wenig löslich in Alkohol.

Emodinanthranol (Methyltrioxyanthranol) $C_{15}H_{12}O_4$. Schmelzp. 280°. Farblose Krystalle aus Essigester; wenig löslich in Wasser, Äther, Ester und Alkohol, leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die in Grün umschlägt. Bei der Oxydation des Emodinanthranols in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff entsteht Emodin:

$$(OH)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix} C-(OH) \\ | \\ C-H- \end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)CH_3 \xrightarrow{+O_2-H_2O} (OH)_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)CH_3\,.$$

Umgekehrt gibt Emodin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure das obige Emodinanthranol.

Tetraacetylemodinanthranol $C_{15}H_8O_4(COCH_3)_4$. Hellgelbe Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 197°. Wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Kalilauge. Die alkoholische Lösung fluoresciert schön blau.

Reduktionsprodukt des Frangulaemodins[4]) $C_{15}H_{12}O_4$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \\ C \\ | \\ H \end{matrix}\right\rangle C_6(CH_3)(OH)_3 \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix}\right\rangle C_6(CH_3)(OH)_3\,.$$

---

[1]) Krassowski, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **40**, 1510 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**. I, 773.

[2]) Österle u. Tisza, Archiv d. Pharmazie **246**, 432 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1441.

[3]) Österle u. Tisza, Archiv d. Pharmazie **246**, 112 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1548.

[4]) Österle, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **21** [1900]. — Vgl. auch Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 435, 436 [1888]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 1, 42 [1882]. — Hesse, Pharm. Journ. **1895**, 325.

Eine Lösung von 2 g Frangulaemodin in 100 ccm Eisessig wird mit 10 g Zinngranalien zum Sieden erhitzt und wiederholt mit kleinen Mengen konz. Salzsäure versetzt, so daß stets eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach 3—4 Stunden wird die anfänglich gelbrot gefärbte Flüssigkeit hellgelb. Die Reduktion wird unterbrochen, und die heiß filtrierte Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und ausgewaschen, sodann nach dem Trocknen in Eisessig, in dem er sehr schwer löslich ist, gelöst. Aus der Eisessiglösung scheiden sich bräunliche Krystalle ab, eine weitere Menge kann durch Abdestillieren eines Teiles des Lösungsmittels erhalten werden. Ziemlich schwer löslich in Benzol; etwas leichter in siedendem Toluol; aus einer solchen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in fast weißen Krystallen aus, die aber an der Luft etwas dunkler werden. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, doch lassen sie sich daraus nicht umkrystallisieren, da sich die Lösung bald dunkel färbt und dunkle Massen ausscheidet. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die Lösung zeigt schwach grüne Fluorescenz und wird beim Erhitzen dunkel olivgrün. Löslich in Laugen, Ammoniak und Barytwasser mit gelber bis brauner Farbe. Der Schmelzpunkt ist nicht mit Sicherheit festzustellen, da sich der Körper bei 230° dunkel färbt, so daß jede Beobachtung unmöglich wird.

Glykoside des Emodins.

a) Frangulin.

Mol.-Gewicht 416,18.
Zusammensetzung: 60,6% C, 4,8% H, 34,6% O.

$$C_{21}H_{20}O_9 = C_{15}H_7O_2(OH)_2 \cdot O \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)CH(OH)CH_3 \ ^{1)} (?) .$$

Vorkommen: In der Faulbaumrinde (Rhamnus frangula)[2]).

Darstellung: Die Rinde des Faulbaumes wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, die Extrakte werden mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag mit Kalilauge ausgekocht und wieder mit Säure gefällt[3]), oder die Rinde wird mit Holzgeist extrahiert[4]). Zur Reinigung wird es aus heißem Alkohol umkrystallisiert[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Citronengelbe, seidenglänzende Krystallnadeln. Schmelzp. 226°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in warmem Alkohol und Benzol. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrubinroter Farbe, in fixen Alkalien mit intensiv kirschroter Farbe. Löst sich in kaltem Ammoniak langsam, rasch beim Erwärmen. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Emodin und Rhamnose[6]):

$$C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_5 .$$

b) Polygonin.

Mol.-Gewicht 432,18.
Zusammensetzung: 58,3% C, 4,6% H, 37,0% O.

$$C_{21}H_{20}O_{10} .$$

Vorkommen: In der Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum[7]).

Darstellung: Wird der Rinde mittels Alkohol entzogen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Orangegelbe, feine Nadeln. Schmelzp. 202 bis 203°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kochendem Wasser, kochendem Alkohol und in Essigäther. Verbindet sich mit Basen. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Emodin und einen Zucker:

$$C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{10}O_9 + C_6H_{12}O_6 .$$

---

1) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1584 [1902].
2) Binswanger, Repertorium f. d. Pharmazie **104**, 151 [1854]. — Casselmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **104**, 77 [1857].
3) Enz, Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharmazie **16**, 106 [1888].
4) Thorpe u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **57**, 44 [1890]. — Thorpe u. Miller, Journ. Chem. Soc. **61**, 1 [1892].
5) Liebermann u. Waldsein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1775 [1876].
6) Faust, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **165**, 230 [1873].
7) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **67**, 1084 [1895].

Anthracenderivate der Aloe.

Aloin.

Mol.-Gewicht 334,14.
Zusammensetzung: 61,1% C, 5,4% H, 33,5% O.

$$C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2} H_2O.$$

```
              OH
              |
     CH  CO   C  1)
  HC    C    C    —CH
  |     ||   ||   |
OH—C    C    C    C—CH3
     CH  CO   C
              |    CH3
              |    |
              O—CH—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—COH
```

(Stellung der Hydroxyle unsicher.)

Vorkommen: Als Hauptbestandteil in der Aloe; diese bildet den getrockneten, verhärteten Saft der dicken fleischigen Blätter der Aloepflanze. Je nach der Herkunft unterscheidet man: Kap-Aloe von Aloë spicata, A. arborescens, A. linguaformis, A. lucida. Socotrina Aloë von A. socotrina. Leber-Aloe von A. vulgaris. Barbados-Aloe von A. arborescens.

Bestimmung:[2]) Der Aloe wird durch Behandeln mit Chloroform und Methylalkohol das unwirksame Harz entzogen. Der Rückstand ist unreines Aloin. Der Gehalt an Aloin wird nach der Schouteten schen Reaktion bestimmt. Aloin gibt mit einer konz. Boraxlösung eine gelbe Lösung, die schon nach kurzer Zeit eine intensive, grüne Fluorescenz annimmt. Aus dem Grade der Fluorescenz kann man mit ziemlicher Genauigkeit die Konzentration der Lösung, d. h. die Menge des gelösten Aloins bestimmen.

Um die Menge der Anthrachinonderivate festzustellen, wird die Bildung von Chrysaminsäure beim Erhitzen mit Salpetersäure benutzt.

Die Bildung von Chrysaminsäure geht glatt vor sich, verläuft aber nicht quantitativ. Aus 1 g Aloin erhält man z. B. 0,2 g Chrysaminsäure, daneben entstehen Pikrin- und Oxalsäure. Es wird bei der Bestimmung folgendermaßen verfahren:

1 g Aloe wird in einer Porzellanschale mit 20 ccm konz. Salpetersäure übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Während der ersten heftigen Einwirkung wird die Schale mit einem Trichter bedeckt, um ein Verspritzen der Salpetersäure zu vermeiden. Nach völliger Lösung der Aloe, und nachdem die Entwicklung von NO_2 nachgelassen — d. h. etwa nach 2 Stunden — wird der Trichter entfernt, und die Lösung verdampft. Alsdann setzt man abermals 2 ccm konz. Salpetersäure hinzu und erhitzt wieder zwei Stunden lang unter zeitweiligem Ersatz der verdampften Salpetersäure und bringt schließlich zur Trockne. Auf den Rückstand gießt man Wasser. Darin ist die Chrysaminsäure so lange unlöslich, als noch Pikrinsäure und Oxalsäure, die gleichzeitig entstehen, anwesend sind. Die über der ungelöst bleibenden Chrysaminsäure stehende Flüssigkeit ist gelb. Man gießt sie durch ein kleines Glaswollfilter und wäscht mit einigen Tropfen Wasser nach. Sobald die gelben Nebenprodukte vollständig ausgewaschen sind, färbt sich der nächste Tropfen des Wassers kirschrot. Nunmehr läßt man zunächst Wasser, dann Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt wird, durch ein Filter laufen und löst auch die im Schälchen zurückgebliebene Chrysaminsäure in ammoniakhaltigem Wasser auf. Die Lösungen werden vereinigt und mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt. Diese Lösung ist kirschrot.

Um ihren Gehalt an Chrysaminsäure zu bestimmen, vergleicht man sie colorimetrisch (durch Verdünnen auf den gleichen Farbenton) mit einer mit Ammoniak alkalisch gemachten Chrysaminsäurelösung, die aus einer gewogenen Menge gereinigter Chrysaminsäure hergestellt wurde. Angewandt wurde eine Lösung von 0,002 im Liter, entsprechend der Menge Chrysaminsäure, die 0,01 Aloin liefert.

---

[1]) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 155 [1900]; Apoth.-Ztg. **1900**, 3212.
[2]) Tschirch, Pharmaz. Post Nr. 17 u. 18 [1904].

Dieser 0,002 Chrysaminsäure waren äquivalent:

0,010 Aloin,
0,015 Kap-Aloe, weich,
0,020 Uganda-Aloe,
0,020 Barbados- und Curaçao-Aloe,
0,030 Socotra-Aloe.

Auf Aloin berechnet sind demnach Chrysaminsäure liefernde Substanzen enthalten in der

Kap-Aloe, weich	75%
Uganda-Aloe	50%
Barbados-Aloe	50%
Curaçao-Aloe	50%
Socotra-Aloe	33%

Darstellung: 1 T. Leber-Aloe[1]) wird in 2 T. Wasser von 90—95° gelöst und die abgegossene Flüssigkeit 10—12 Tage stehen gelassen. Das ausgeschiedene Aloin löst man in 2 T. Wasser von 60—65°, läßt wieder stehen und krystallisiert das ausgeschiedene Produkt aus Alkohol um.

Physiologische Eigenschaften: Schmeckt anfangs süß, dann intensiv bitter, besitzt purgierende Eigenschaften und wird als Abführmittel verwandt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, blaß schwefelgelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp. 147°. Hält nach dem Trocknen im Vakuum $^1/_2$ Mol. Wasser, das bei 100° entweicht. Zersetzt sich beim längeren Erhitzen auf 100°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, viel leichter beim Erwärmen. Sehr leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit orangegelber Farbe, diese Lösungen, welche grüne Fluorescenz zeigen, bräunen sich und verharzen an der Luft. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Phenol und in Schwefelsäure mit gelber Farbe, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Gibt nur mit Bleiessig einen tiefgelben Niederschlag. Bei der Kalischmelze[2]) entsteht Orcin, p-Oxybenzoesäure und Alorcinsäure (?). Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Paracumarsäure. Krystallisiertes Aloin[3]) liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen und auch Methylanthracen. Die Aloe ist ein Beizenfarbstoff, Aloeabkochungen geben verdickt und aufgedruckt nach dem Dämpfen:

	Auf Baumwolle	Auf Wolle
mit Aluminiumacetat	blasses Braun	zeisiggelb
„ Eisenacetat	dunkles Braun	hellbraun
„ Natriumaluminat	nußbraun	

Derivate: Trichloraloin $C_{17}H_{15}Cl_3O_7 + x\,H_2O$. Entsteht durch Eintragen einer Lösung von Aloin in rauchender Salzsäure in ein Gemisch von chlorsaurem Kali und rauchender Salzsäure. Glänzende gelbe Prismen (aus Alkohol). Bis 120° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Ammoniak. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure.

Tribromaloin $C_{17}H_{15}O_7Br_3$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; leicht löslich in heißem Alkohol.

Tetrachloraloesol[4]) $C_{11}H_4O_3Cl_4$. Entsteht bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali auf die salzsaure Lösung von Kap- oder Uganda-Aloe neben chlorierten Aloinen als ein fast farbloser Körper. Er ist ein Phenol und läßt sich leicht von seinen Begleitern durch seine Unlöslichkeit in Alkohol trennen und wird durch Krystallisation aus heißer Essigsäure gereinigt. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, etwas mehr in siedendem Toluol, leicht in heißer Sodalösung, kochendem Ammoniak und verdünnten Alkalilaugen. Überschüssige Alkalilaugen scheiden gelatinöse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Alkaliverbin-

[1]) Smith, Jahresber. d. Chemie **1850**, 545. — Groves, Jahresber. d. Chemie **1856**, 680. — Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **77**, 208 [1851]. — Orlowski, Zeitschr. f. analyt. Chemie **5**, 309 [1866]. — Grönewold, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, Ref. 207 [1890]. — Koßmann, Jahresber. d. Chemie **1863**, 546. — Tschirch, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **8**, 174 [1875]; Chem. Centralbl. **1898** II, 211.

[2]) Hlasiwetz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 287 [1865].

[3]) Gräbe u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 105 [1868].

[4]) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **145**, 1179 [1907]; **147**, 806 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 462; **1908**, II, 2013.

dungen ab. Die essigsaure Lösung ist farblos, die alkalische gelb, auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd färben sich die letzteren weinrot. Chlorbarium fällt aus der ammoniakalischen Lösung eine gelbliche Barytverbindung aus. Schwefelsäure löst es in der Kälte. Salpetersäure greift es in der Kälte unter Bildung von Oxalsäure und Perchlorchinon an; ammoniakalische Silberlösung und Kaliumpermanganat werden reduziert. Durch Dichromat und Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Chlorchromsäuredämpfen zu Kohlendioxyd verbrannt. Bei der Zinkstaubdestillation bilden sich nur äußerst geringe Mengen eines mit Wasserdampf flüchtigen Öles vom Geruch des schweren Steinkohlenteeröles. Das aus der Kap-Aloe gewonnene zeigt den Schmelzp. 267,7°, das aus der Uganda-Aloe gewonnene den von 268,9°; etwas oberhalb dieser Temperatur verflüchtigt sich der Körper.

Acetyltetrachloraloesol $C_{11}H_3(C_2H_3O)O_3Cl_4$. Entsteht aus Tetrachloraloesol und Acetylchlorid. Schwach gelbliche Prismen. Schmelzp. 125°. Leicht löslich in Essigsäure.

Dichlorhydroaloesol $C_{11}H_8O_3Cl_2$. Entsteht durch Einwirkung von Zink auf die siedende essigsaure Lösung des Tetrachloraloesols. Körner aus farblosen mikroskopischen Nadeln. Schmelzp. 275°. Wenig löslich in kochender Essigsäure; farblos löslich in Ammoniak, verdünnten Alkalilaugen und heißer Sodalösung. Es ist beständiger als das Tetrachloraloesol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht, Kaliumpermanganat nicht sofort.

Bildet mit Essigsäureanhydrid ein farbloses **Acetylderivat** $C_{11}H_7(C_2H_3O)O_3Cl_2$. Prismatische Nadeln. Schmelzp. 150—151°. Löslich in Essigsäure und Chloroform, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser; siedet anscheinend unzersetzt. Gibt mit Acetylchlorid ein in seinen Eigenschaften dem farblosen völlig gleichendes gelbes Acetylderivat.

Aloetinsäure.

Mol.-Gewicht 405,05.

Zusammensetzung: 44,4% C, 1,7% H, 43,5% N, 10,4% O.

$C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$ [1].

Bildung: Beim Behandeln von Aloin mit Salpetersäure[2]).

Darstellung: Aloin[1]) wird mit der $3^1/_2$fachen Menge konz. Salpetersäure übergossen und das Gemisch nach dem Nachlassen der anfänglich sehr heftigen Reaktion unter Zusatz einer neuen Menge Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand krystallinisch; er wird mit Wasser versetzt, zuerst durch Dekantieren und nachher auf der Nutsche ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Bemerkenswerte Mengen von Chrysamin- und Pikrinsäure waren nicht nachzuweisen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbes, amorphes Pulver. Krystallisiert aus Eisessig anscheinend einheitlich[1]), bei Anwendung anderer Lösungsmittel, z. B. Äther, bilden sich neben körnig krystallinischen Ausscheidungen noch größere Krystalle. Wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser, und zwar mit purpurroter Farbe; beim Erhitzen verpufft es. Leicht löslich in Alkohol. Die Salze mit Alkalien und Ammoniak sind in kaltem Wasser leicht mit Purpurfarbe löslich; die übrigen Salze sind schwer oder unlöslich. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Chrysaminsäure und dann Pikrinsäure. Schwefelalkalien geben ein offenes Reduktionsprodukt. Starke Säure. Bei der Oxydation liefert sie ein aus Eisessig umkrystallisiertes Produkt, das in Nadeln krystallisiert und ohne scharf zu schmelzen sich bei ca. 320° zersetzt[3]). Die Aloetinsäure stellt wahrscheinlich ein Gemisch von Di- und Trinitro-Aloeemodin[3]) vor. Die Aloetinsäure färbt Wolle auch direkt an mit einem satten Dunkelbraun. Das Ammonsalz erzeugt auf Wolle ein gutes, echtes Moosgrün.

Derivat: Hydroaloetinsäure[4]) (Aminosäure). Entsteht, wenn Aloetinsäure reduziert wird. Braunschwarzes, amorphes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. Etwas löslich in heißem Wasser und in siedendem Alkohol. Andere Lösungsmittel nehmen selbst bei anhaltendem Kochen nichts oder nur ganz wenig von ihr auf. Leicht löslich in Alkalien und kohlensauren

---

[1]) Österle u. Riat, Archiv d. Pharmazie **247**, 415 [1909].

[2]) Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 1 [1841]. — Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **72**, 286 [1850]; Journ. f. prakt. Chemie **48**, 1 [1849].

[3]) Österle u. Riat, Archiv d. Pharmazie **247**, 417 [1909]. — Österle, Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie **44**, 509 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II. 882.

[4]) Österle, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie **44**. 509 [1906]. — Mulder. Annalen d. Chemie u. Pharmazie **72**. 288 [1849]. — Liebermann u. Giesel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 184 [1876].

Alkalien mit tiefblauer Farbe. Krystalle können nicht aus den heiß gesättigten Lösungen erhalten werden. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe, doch scheidet sich das Sulfat auf Zusatz von Wasser nicht aus. Die Amidogruppe kann man ersetzen, wenn man in die Lösung der Säure in konz. Schwefelsäure nach Eiskühlung salpetrige Säure einleitet, dann in Alkohol einträgt und die rote Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene Produkt wird getrocknet und der Acetylierung unterworfen. Das dunkel gefärbte Acetylprodukt wird mit Benzol extrahiert und der abgedunstete Benzolauszug aus verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Blutkohle wiederholt umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 176—177°, identisch mit dem Schmelzpunkt des Aloeemodinacetates.

Chrysaminsäure.

Mol.-Gewicht 420,03.

Zusammensetzung: 40,0% C, 1,0% H, 13,3% N, 45,7% O.

$$C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.$$

Bildung: Entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe[1]).

Darstellung: In 6 T. kochende Salpetersäure (spez. Gew. 1,36) trägt man allmählich 2 T. zerkleinerte Aloe ein. Man digeriert 10 Stunden lang, destilliert die Säure zur Hälfte ab, gibt zum Rückstande 3 T. Salpetersäure, digeriert 6—7 Stunden lang und destilliert dann die Säure ab. Den Rückstand übergießt man mit 4 T. Wasser und erwärmt das Ungelöste, nach dem Trocknen, 6—8 Stunden lang mit 1 T. Salpetersäure (spez. Gew. 1,45). Die gebildete Chrysaminsäure wird mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser blaßrot abläuft, dann getrocknet und wiederum mit 1 T. Salpetersäure erwärmt. Hierauf wäscht man mit heißem Wasser und stellt durch Kochen mit Kalk das Calciumsalz dar, welches man aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert und dann durch Salpetersäure zerlegt. In den Waschwässern und Filtraten ist noch viel Aloetinsäure enthalten, die durch weiteres Behandeln mit Salpetersäure auch in Chrysaminsäure übergeführt werden kann.

Physiologische Eigenschaften: Bitterer Geschmack.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Große, goldglänzende Blättchen, monokline Prismen (aus rauchender Salpetersäure)[2]). Fast unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Äther. Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure langsam in Pikrinsäure umgewandelt. Bei der Reduktion entsteht Tetramidochrysazin[3]). Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze sind alle gefärbt, meist in goldgrünen, metallisch glänzenden Schuppen krystallisierend, sind in Wasser schwer löslich und verpuffen beim Erhitzen. Färbt Beizen nur schwach an[4]). Chrysaminsäure färbt Wolle dunkelbraun, Seide purpurrot an.

Derivate: **Chrysaminsaures Natrium** $C_{14}H_2N_4O_{12}Na_2$. Grünlich metallglänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Chrysaminsaures Ammonium $C_{14}H_2N_4O_{12}(NH_4)_2$. Gibt nach dem Dämpfen folgende Färbungen auf:

	Baumwolle	Wolle	Seide
mit Alaun	perlgrau	Holzfarbe	Modefarbe
„ Zinnbeize	braun	braun	braun.

Diäthyläther[5]) $C_{18}H_{12}N_4O_{12} = C_{14}H_2NO_{12}(C_2H_5)_2$ entsteht aus dem Silbersalz und Äthyljodid. Blaßrote Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Äther, mäßig in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dibenzoat[6]) $C_{28}H_{12}N_4O_{14} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_7H_5O)_2$. Wird aus Crysaminsäure und Benzoylchlorid dargestellt. Gelbe Prismen; fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

[1]) Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 5 [1841]. — Tilden, Jahresber. d. Chemie **1872**, 481. — Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 143 [1876]. — Stenhouse u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 86 [1867].

[2]) Hirschwald, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 196 [1876].

[3]) Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 242 [1848]. — Stenhouse u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 91 [1867]. — Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 182 [1876].

[4]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1497 [1902].

[5]) Stenhouse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **143**, 368 [1867].

[6]) Stenhouse u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 90 [1867].

Chryiodin[1] $C_{28}H_8N_3O_{14}$ (?). Entsteht beim Kochen von Chrysaminsäure mit Vitriolöl. Dunkelviolett. Löslich in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe, woraus es mit Säuren als violette Gallerte gefällt werden kann. Liefert mit Ammoniak zwei blaue Körper, von denen der eine in Wasser unlöslich, der andere (in ammoniakalischem Wasser) löslich ist.

Chrysatinsäure[1] $C_{24}H_{20}N_6O_{19}$ (?). Entsteht beim Kochen von Chrysaminsäure mit Kalilauge. Die Lösung wird nach dem Ansäuren mit Essigsäure durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die freie Säure ist in Wasser und verdünnten Mineralsäuren löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz darin unlöslich.

Chrysocyaminsäure $C_{18}H_6N_6O_{12} + 3 H_2O$. Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von 1 T. Chrysaminsäure in eine 60° warme Lösung von 2 T. Cyankalium in 12—15 T. Wasser[2]).

$$C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 4 H_2O + 6 HCN = C_{18}H_6N_6O_{12} + 2 CO_2 + 4 NH_3 .$$

Die freie Säure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. Zweibasische Säure. Die Salze sind dunkelrote, krystallinische Niederschläge, sie verpuffen beim Erhitzen.

Tetranitroaminooxyanthrachinon, Chrysamidsäure $C_{14}H_5N_5O_{11} = C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)(OH) \cdot O_2$. Das Ammoniaksalz entsteht beim Kochen von Chrysaminsäure mit Ammoniak[3]). Dunkle, olivengrüne Nadeln. Löslich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Ammoniak und Chrysaminsäure. Die Salze detonieren heftig beim Erhitzen.

Hydrochrysamid, Tetraminochrysazin $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{14}H_4(NH_2)_4O_4$. Entsteht bei der Reduktion von Chrysaminsäure mit Schwefelkalium, Zinnchlorür[4]), Jodwasserstoff, Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure[5]). Man löst 30 g chrysaminsaures Kalium in 1 l einer wässerigen Lösung (spez. Gew. 1,05—1,06) von NaHS und kocht, bis die Lösung blau geworden ist. Das beim Erkalten ausgeschiedene Hydrochrysamid wäscht man nacheinander mit Wasser, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff[6]). Blauschwarze, kupferrot glänzende Nadeln. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe. In Schwefelsäure löslich mit braungelber Farbe; aus der Lösung krystallisiert das Sulfat auf Wasserzusatz in langen, citronengelben, seidenglänzenden Nadeln aus. Durch Wasser wird es sofort wieder in seine Komponenten zerlegt. Salpetrige Säure wandelt dieses Sulfat in eine Diazoverbindung um, die sich schwer in abs. Alkohol löst und beim Kochen mit Alkohol in Stickstoff, Aldehyd und Chrysazin zerfällt.

Aloeemodin.

Mol.-Gewicht 270,08.

Zusammensetzung: 66,7% C, 3,7% H, 29,6% O.

$$C_{15}H_{10}O_5 .$$

CO, CH_2OH[7]) — OH; OH, CO

Vorkommen: In der Barbadosaloe als steter Begleiter des Aloins. In der Senna[8]).

---

[1]) Mulder, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **72**, 289 [1849].

[2]) Finckh, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **134**, 229 [1865].

[3]) Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 236 [1848]. — Mulder, Jahresber. d. Chemie **1847/48**, 541. — Grube u. Liebermann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie Suppl. **7**, 310 [1870].

[4]) Schunk, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **65**, 242 [1848].

[5]) Stenhouse u. Müller, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **142**, 91 [1867].

[6]) Liebermann u. Giesel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **183**, 184 [1876].

[7]) Robinson u. Simonsen, Proc. Chem. Soc. **26**, 76 [1910]; **95**, 1085 [1909].

[8]) Rupe, Natürliche Farbstoffe **2**, 134 [1909].

Bildung: Scheidet sich bei Einwirkung von wässeriger Salzsäure auf Aloin in alkoholischer Lösung als rotbrauner Körper aus und wird durch Sublimieren und Umkrystallisieren aus siedendem Toluol gereinigt[1]). Aus Barbaloin oder Isobarbaloin durch Erwärmen mit Natriumsuperoxydlösung[2]).

Darstellung: Man übergießt Barbadosaloe[3]) mit viel Alkohol, filtriert vom ungelösten Aloin ab, fällt mit viel angesäuertem Wasser ein Harz aus, filtriert wieder vom ausgeschiedenen Aloin ab, extrahiert die Mutterlauge mit Äther, beim Verdunsten krystallisiert das Emodin aus. Zur Reinigung wird das scharf getrocknete Produkt mit siedendem Toluol extrahiert, und die Toluollösung einige Minuten mit Blutkohle gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Toluollösung feine, gelborange gefärbte Nädelchen aus.

Physiologische Eigenschaften: Besitzt pugierende Eigenschaften.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Orangerote Nadeln. Schmelzp. nach Sublimation und nochmaligem Umkrystallisieren aus Toluol 224°. Sublimierbar im Wasserstoffstrome. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. In verdünntem Ammoniak löst es sich mit roter blaustichiger Farbe. Gießt man die kalt bereitete Emodinschwefelsäurelösung in Wasser, so gibt es eine grüngelbe Färbung, nach einiger Zeit scheiden sich Flocken aus und die Flüssigkeit wird farblos. Erhitzt man Emodin mit konz. Schwefelsäure und bringt mit einem Glasstab einige Tropfen dieser Lösung in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so entsteht eine deutlich violette Färbung. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes von Emodin und Schwefelsäure in Wasser entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Beim Übergießen einiger Krystalle von Aloeemodin mit Barytwasser färben sich die Krystalle dunkel, die Flüssigkeit nimmt eine leichte Rosafärbung an. Gibt mit Propionsäureanhydrid ein Derivat vom Schmelzp. 152—153°. Läßt sich mit Zinn und Salzsäure reduzieren. Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff, der in breiten, gelbgrünen Blättern[4]) krystallisiert. Schmelzp. 208—209°. Die essigsaure oder alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffes zeigt grünliche Fluorescenz; eine Pikrinsäureverbindung bildet tief blutrote Nadeln vom Schmelzp. 145°. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf den in Benzol gelösten Kohlenwasserstoff entstehen farblose, in kaltem Benzol wenig lösliche Nadeln vom Schmelzp. 256°. Möglicherweise liegt dem Aloeemodin α-Methylanthracen zugrunde. Färbt die tierische Faser schwach an.

Aloeemodin gibt mit Jodwasserstoff[5]) ein Emodinanthranol $C_{15}H_{12}O_3$ vom Schmelzp. 182°. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrotgrünliche Färbung.

Übergießt[6]) man 0,05—0,1 g Emodin und 0,2—0,3 g Natriumsuperoxyd mit 5 ccm Alkohol in einer kleinen Porzellanschale und fügt hierzu nach 4—6 Minuten 15 ccm destilliertes Wasser, so beobachtet man ein intensives Blaßrot, das mit Essigsäure gelb wird.

Wenn man 10 g Emodin[7]) 24 Stunden mit 50 ccm abs. Äther maceriert, dampft darauf die ätherische Lösung ein, nimmt den Rückstand in 10 ccm 90 proz. Alkohol auf und versetzt die Lösung mit 5 ccm einer 5 proz. Nickelacetatlösung, so entsteht eine rosarote Färbung. Verdampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 500) wieder auf, schüttelt die Flüssigkeit, ohne vorher zu filtrieren, mit 10 ccm Chloroform aus und verdunstet das Chloroform auf Filtrierpapier. Bewegt man nun das Ende eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes über dem Papier hin und her, so entsteht eine rote Färbung.

Derivate: Reduktionsprodukte des Aloeemodins[8]) $C_{15}H_{12}O_3$ (?)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6(CH_3)(OH)_3$$

[1]) Österle, Archiv d. Pharmazie **237**, 81 [1899].
[2]) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1111 [1902]. — Jowett u. Potter, Journ. Chem. Soc. **85**, 881 [1905].
[3]) Tschirch, Chem. Centralbl. **1898**, II, 211.
[4]) Österle u. Tisza, Archiv d. Pharmazie **246**, 432—436 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1440.
[5]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **77**, 383 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 2046.
[6]) Pinerua Alvarez, Chem. News **94**, 297 [1906]; Annales de Chim. anal. appl. **12**, 9 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 670.
[7]) Brissemoret u. Combes, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **25**, 53 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 945.
[8]) Österle, Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie Nr. 21 [1900]. — Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 435, 436 [1888]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **212**, 1, 42 [1882]. — Hesse, Pharm. Journ. **1895**, 325.

(Stellung der Hydroxyle unbekannt). Eine Lösung von 2 g Aloeemodin in 100 ccm Eisessig wird mit 10 g Zinngranalien zum Sieden erhitzt und wiederholt mit kleinen Mengen konz. Salzsäure versetzt, so daß stets eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach 3—4 Stunden wird die anfangs gelbrote Flüssigkeit hellgelb. Die Reduktion wird unterbrochen und die heiß filtrierte Flüssigkeit mit viel Wasser gefällt. Der voluminöse hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt und ausgewaschen, sodann wird der getrocknete Niederschlag in heißem Eisessig gelöst und einige Zeit stehen gelassen. Es scheiden sich in geringer Menge kleine warzige Gebilde aus. Versetzt man die von diesen Abscheidungen abfiltrierte Eisessiglösung mit viel Wasser, so erhält man einen starken gelben Niederschlag. Durch wiederholtes Auflösen der warzigen Ausscheidungen in Eisessig und Behandeln der Lösung mit Blutkohle erhält man schließlich glänzende Blättchen von hellgrünlichgelber Farbe. Die Ausbeute ist sehr gering und die essigsauren Laugen färben sich nach kurzer Zeit dunkel. — Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkohol; unlöslich in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv grünlichgelber, beim Stehen smaragdgrün werdender Farbe; in konz. Kalilauge mit goldgelber, schwach grünlich fluorescierender Farbe. Unlöslich in Ammoniak und Barytwasser. Der Schmelzpunkt des bei 120° getrockneten Körpers liegt zwischen 181—187°. Bei 180° färbt er sich dunkel. Vielleicht liegt hier ein Dioxymethylanthranol vor.

Diacetylaloeemodin[1] $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. Entsteht beim Kochen von Aloeemodin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während einer Stunde am Rückflußkühler. Das Reaktionsprodukt wird mit viel Wasser gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 177—178°. Löst sich mit blaßgelber Farbe in heißem Alkohol, farblos in Äther. Leicht löslich in heißem Wasser und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe. Fast unlöslich in kaltem Ammoniak; beim Erhitzen nimmt das Ammoniak Rotfärbung an.

Triacetylaloeemodin $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Schmelzp. 170°.

Tribenzoylaloeemodin $C_{15}H_7O_5(C_6H_5CO)_3$. Entsteht beim Schütteln von Aloeemodin in Natronlauge mit Benzoylchlorid unter Abkühlung. Es scheidet sich als gelbe Masse aus, die durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt wird. Hellcitronengelbe Nädelchen, die einen deutlichen Grünstich erkennen lassen. Schmelzp. 235°.

Aloeemodintrimethyläther[2] $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_3$. Das Emodin wird in wenig wässeriger Kalilauge gelöst und mit wenig mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat behandelt. Der Trimethyläther entsteht nur sehr schwierig (Unterschied von Frangulaemodin). Kurze, rotgelbe Nadeln aus Essigsäure; lange, feine Nadeln aus Alkohol oder Benzol; dicke Nadeln aus Aceton. Schmelzp. 163°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigsäure und Pyridin, schwerer in Äther, Alkohol, Holzgeist und Essigester; ziemlich schwer löslich in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in konz. Salpetersäure mit orangeroter Farbe.

Rhein.[3]

Mol.-Gewicht 284,06.
Zusammensetzung: 63,4% C, 2,8% H, 33,8% O.

$$C_{15}H_8O_6.$$

```
          CO     COOH [4]
    /\  /    \  /\
   |  ||      ||  |
   |  ||      ||  |—OH
    \/  \    /  \/
    |    CO
    OH
```

Vorkommen: Findet sich im chinesischen Rhabarber.

Bildung: Bildet sich bei der Oxydation[5] von Aloeemodin mit Chromsäure in Eisessiglösung.

---

[1] Österle, Archiv d. Pharmazie **237**, 84 [1899].

[2] Österle u. Tisza, Archiv d. Pharmazie **246**, 112 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1548.

[3] Tilden, Journ. Chem. Soc. **31**, 267 [1877]. — Tschirch u. Heuberger, Archiv d. Pharmazie **240**, 613 [1902].

[4] Robinson u. Simonsen, Journ. Chem. Soc. **95**, 1085 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 623.

[5] Österle, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie u. Chemie **1903**, Nr. 50.

Darstellung: Aloin wird mit Chromsäuremischung oxydiert. Das Oxydationsprodukt[1]) wird acetyliert und das Acetat mit Benzol extrahiert. Benzol nimmt aus dem Acetatgemisch Aloeemodinacetat auf, während Rheinacetat ungelöst bleibt. Das rohe Rheinacetat wird durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge verseift und das durch Salzsäure ausgeschiedene Rhein zweimal aus Pyridin umkrystallisiert. Zur weiteren Reinigung wird es in der Wärme in 10 proz. Kaliumcarbonatlösung gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten rote Krystalle von Rheinkalium ab, die nach dem Abpressen und Waschen mit einer Kaliumcarbonatlösung aus Wasser umkrystallisiert werden. Durch Einleiten von Kohlensäure oder auch durch Salzsäure wird das Rhein aus der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes als gelber, amorpher Niederschlag abgeschieden.

Physiologische Eigenschaften: Besitzt gleichfalls pugierende Wirkungen und wird als Abführmittel verwandt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine gelbe Nadeln, sublimierbar. Schmelzp. 321—322°. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol und Toluol mit gelber Farbe. Kochendes Wasser löst unter Gelbfärbung nur Spuren von Rhein; in pyridinhaltigem Wasser ist es löslicher. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; die Lösung wird durch ein Körnchen Natriumnitrat allmählich gelb gefärbt. Leicht löslich in verdünntem Ammoniak mit roter Farbe, die einen Stich ins Violette besitzt; an der Luft geht die Farbe allmählich durch Violett in Blau über. Aus der roten ammoniakalischen Lösung scheiden Chlorbarium und Chlorcalcium rotgefärbte Flocken aus, die überstehende Flüssigkeit wird farblos. Silbernitrat erzeugt in einer alkoholischen Rheinlösung einen gelben Niederschlag. Löslich in verdünnter Kali- oder Natronlauge, ebenso in Soda- und Pottaschelösung; Säuren scheiden es aus diesen Lösungen als gelbe gallertartige Masse ab. Liefert bei der Zinkstaubdestillation Anthracen[2]). Färbt gebeizte und ungebeizte Zeuge an. In schwach schwefelsaurem Bade wird ungebeizte und mit Tonerde und Chrom gebeizte Wolle rein citronengelb gefärbt[3]).

Derivate: Acetylrhein.

Diacetylrhein[4]) $C_{19}H_{12}O_8$. Entsteht, wenn man 1,1 g Rhein mit dem gleichen Gewicht Natriumacetat und der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Stunden auf 90 bis 100° erhitzt. Krystalle (aus heißer Essigsäure). Schmelzp. 240°[4]). Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 245°[5]). Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Essigester. Enthält noch 2 freie Hydroxylgruppen. Löslich in Soda- und Bicarbonatlösung, in Alkali und Ammoniak mit weinroter Farbe; liefert bei der Hydrolyse mit siedender, konzentrierter, wässeriger, methylalkoholischer Kalilauge und Ansäuern des Produktes Rhein, doch scheidet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von Rheinnatrium ab.

Rheinkalium $C_{15}H_8O_6K_2$. Dunkel. purpurne Brocken. Löslich in Wasser und Alkohol.

Rheinpropionat $C_{15}H_6O_6(CO \cdot CH_2—CH_3)_2$. Rhein wird in Pyridin gelöst, mit Propionsäureanhydrid kurze Zeit zum Sieden erhitzt und das Gemisch in Wasser gegossen. — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 223—224°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, Methylalkohol, Eisessig und Pyridin, wenig löslich in Äther und Benzol; unlöslich in Petroläther und Toluol.

Rheinäthylester[5]) $C_{17}H_{12}O_6 = C_{14}H_5O_2(OH)_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Entsteht beim einstündigen Kochen von 1 g Diacetylrhein mit 30 ccm Alkohol und 3 ccm Schwefelsäure. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 159°. Schwer löslich in Soda und Ammoniak. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tiefrot.

Diacetylrheinäthylester[5]) $C_{21}H_{16}O_8 = C_{14}H_5O_2(O_2C \cdot CH_3)_2COOC_2H_5$. Gelbe Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzp. 170°. Unlöslich in wässeriger Kalilauge. Reagiert nicht mit Eisenchlorid.

Rheinmethylester[5]) $C_{16}H_{10}O_6$. Tieforangerote Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 174°. Kann mit Natriummethylat und Jodmethyl nicht methyliert werden.

---

[1]) Österle u. Riat, Archiv d. Pharmazie **247**, 527 [1909].
[2]) Österle u. Tisza, Archiv d. Pharmazie **246**, 432—436 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1440.
[3]) Rupe, Natürliche Farbstoffe **2**, 143 [1909].
[4]) Hesse, Journ. f. prakt. Chemie [2] **77**, 383 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 2046.
[5]) Robinson u. Simonsen, Journ. Chem. Soc. **95**, 1085 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 623.

Dimethylrhein [1]) $C_{17}H_{12}O_6 = C_{14}H_5O_2(OCH_3)_2 \cdot COOH$. Entsteht aus Rhein und Dimethylsulfat in Gegenwart von Kalilauge. Braune Nadeln (aus Alkohol) mit Krystallalkohol. Wird bei 100° blaß schwefelgelb. Schmelzp. 283—284°. Löslich in Soda. Die alkalischen Lösungen sind schwach orangegelb. Gibt mit Eisenchlorid nur eine sehr schwache Färbung. Beim Kochen mit konz. Phosphorsäure entsteht Rhein. Das Kaliumsalz ist in konz. Kalilauge ganz unlöslich.

Dimethylrheinäthylester [1]) $C_{19}H_{16}O_6 = C_{14}H_5O_2(OCH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$. Gelbe Nadeln aus (Essigester). Schmelzp. 185—187°. Leicht löslich in siedender Essigsäure und Essigester. Schwer löslich in Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Dimethylrhein.

Dimethylrheinchlorid $C_{17}H_{11}O_5Cl = C_{14}H_5O_2(OCH_3)_2 \cdot COCl$. Entsteht aus 1 g Dimethylrhein und 15 ccm Thionylchlorid bei kurzem Erhitzen; überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum über Kalilauge entfernt. Kanariengelbe, mikroskopische Prismen (aus Chloroform durch Petroläther gefällt). Recht beständig gegen siedendes Wasser oder Alkali. Beim Kochen mit Alkohol entsteht der Äthylester. Die Lösung in Schwefelsäure ist carminrot.

Dimethylrheinamid [1]) $C_{17}H_{13}O_5N = C_{14}H_5O_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 1 g Dimethylrheinchlorid beim Verreiben mit 15 ccm konz. Ammoniak und längerem Stehen der Mischung. Mikroskopische, schwach braungelbe, hexagonale Tafeln (aus Essigester). Schmelzp. 287°. Schwer löslich in organischen Solvenzien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot. Beim Verreiben von 2,5 g Amid mit einer Lösung von 1 ccm Brom und 3 g Kalilauge in 40 ccm Wasser und 12stündigem Stehen der Mischung entsteht Aminodimethoxyanthrachinon.

Aminodimethoxyanthrachinon $C_{16}H_{13}O_4N = C_{14}H_5O_2(OCH_3)_2NH_2$. Darstellung s. oben. Rubinrote, grünmetallisch glänzende, rhomboedrische Prismen, die sich bei 230° etwas dunkel färben, bei 240° sintern und bei 243° schmelzen. Die Lösung in Schwefelsäure ist schwarzrot, in verdünnter Salzsäure gelblichrot. Die diazotierte Lösung gibt mit alkalischem β-Naphtol eine tiefe Purpurfärbung und beim Kochen das entsprechende Phenol: gelbe mikroskopische Prismen (aus Petroläther), Schmelzp. ca. 201°, das sich methylieren läßt. Die orangerote Lösung des Amins in alkoholischer Schwefelsäure gibt mit Amylnitrit eine gelbe Fällung des Diazoniumsulfates, das beim Kochen mit Alkohol ein Dimethoxyanthrachinon, hellgelbe mikroskopische Prismen (aus Essigsäure) vom Schmelzp. 204—205°, liefert.

Barbaloin.

Mol.-Gewicht 416.
Zusammensetzung: 60,6% C, 4,8% H, 34,6% O.

$$C_{21}H_{20}O_9.$$

```
           CH   CO   C·OH ²)
       HC//  \C/  \C/  \\CH
        |     ||    ||    |
 OH · C\\    /C\   /C\\  /C · CH3
          CH   CO   C · OCH(CH3) · CH(OH)CH(OH)CH(OH) · CHO
```

Vorkommen: In der Barbadosaloe, in der Kapaloe und Ugandaaloe [3]).

Bildung: Kann als Kondensationsprodukt von Methylisooxychrysazin mit einer Methylaldopentose aufgefaßt werden [2]).

Darstellung: Die Aloe wird mit 7—8 T. Wasser gekocht, das mit Salzsäure schwach angesäuert ist, läßt 24 Stunden stehen und dampft dann zum Sirup ein [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbliche Nadeln, aus Methylalkohol mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, aus n-Wasser mit 4 Mol. Wasser. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Das über Schwefelsäure getrocknete Barbaloin erweicht beim Erhitzen und wird durchsichtig zwischen 145—149°. $[\alpha]_D = -10{,}4°$ (in Essigester p = 0,9416—0,9476); $[\alpha]_D = +21{,}4°$ (in Wasser p = 1,061). Liefert bei der Einwirkung von Natriumsuperoxyd neben Methylisooxychrysazin Ameisensäure und eine Methylaldopentose [5]). Bei Wasserbadtemperatur der Ein-

---

[1]) Robinson u. Simonsen, Journ. Chem. Soc. **95**, 1085 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 623.

[2]) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1584 [1902]. — Robinson u. Simonsen, Journ. Chem. Soc. **95**, 1085 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 623.

[3]) Tschirch u. Klavenus, Archiv d. Pharmazie **239**, 242 [1901].

[4]) Tilden, Jahresber. d. Chemie **1872**, 481.

[5]) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1111 [1902].

wirkung von Natriumsuperoxyd ausgesetzt entsteht Aloeemodin. Färbt sich mit Salpetersäure erst in der Hitze rot. Liefert bei der Einwirkung von Salpetersäure Aloetinsäure, Chrysaminsäure und Pikrinsäure. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Entwickelt langsam das photographische Bild.

Derivate: Diacetylbarbaloin[1] $C_{21}H_{18}O_9(COCH_3)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Barbaloin in Pyridinlösung. Amorph.

Dibenzoylbarbaloin $C_{21}H_{18}O_9(C_6H_5CO)_2$. Aus Barbaloin und Benzoylchlorid in Pyridinlösung. Gelbe schwammige, nicht bitter schmeckende Masse.

Tetrabenzoylbarbaloin[2] $C_{21}H_{16}O_9(C_6H_5CO)_4$. Durch Erhitzen von Barbaloin mit Benzoylchlorid auf 100°. Hellgelbe, schwammige Masse.

Tetrachlorbarbaloin[3] $C_{21}H_{16}O_9Cl_4 + 1\frac{1}{2}\, H_2O$. Entsteht bei Einwirkung von Kaliumchlorat + Salzsäure auf Barbaloin. Gelbe, monokline Krystalle. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol.

Pentaacetyltetrachlorbarbaloin[3] $C_{21}H_{11}O_9Cl_4(COCH_3)_5$. Aus Tetrachlorbarbaloin und Acetylchlorid bei 100°. Gelbe quadratische Blättchen. Schmelzp. 166,4°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Pentabenzoyltetrachlorbarbaloin $C_{21}H_{11}O_9Cl_4(COC_6H_5)_5$. Aus Tetrachlorbarbaloin und Benzoylchlorid bei 100°. Gelbe Körner. Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, fast unlöslich in Aceton.

Tribrombarbaloin[2] $C_{21}H_{17}O_9Br_3$. Entsteht aus Barbaloin in Bromwasserstofflösung und Brom in der Kälte. Blaßgelbes, mikrokrystallinisches Pulver.

Tetrabrombarbaloin[4] $C_{21}H_{16}O_9Br_4 + 4\, H_2O$. Aus wässeriger Barbaloinlösung und Bromwasser. Gelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Alkohol von 90%.

Isobarbaloin.

Mol.-Gewicht 416.

Zusammensetzung: 60,6% C, 4,8% H, 34,6% O.

$$C_{21}H_{20}O_9.$$

```
                                              CH  CO  C·OH
                                          HC//  \/  \/  \\CH
CHOCH(HO)CH(OH)CH(OH)CH · (CH3)OC\   |    |   /C·CH3
                                              CH  CO  C·OH
```

Vorkommen: In der Barbadosaloe neben Barbaloin[5].

Bildung: Kann aufgefaßt werden als Kondensationsprodukt von Methylisooxychrysazin mit einer Methylaldopentose[6], unter Austritt von 1 Molekül Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus Methylalkohol mit $4\, H_2O$, aus Wasser mit $3\, H_2O$. $[\alpha]_D = -19{,}4°$ (in Essigäther $p = 0{,}9073$)[7]. In wässeriger Lösung sehr schwach rechtsdrehend. Liefert bei der Einwirkung von Natriumsuperoxyd neben Methylisooxychrysazin Ameisensäure und eine Methylaldopentose[8]. Gibt mit kalter Salpetersäure eine schöne Rotfärbung. Mit Kupfersulfat + Kochsalz in wässeriger Lösung entsteht eine Rotfärbung, die sich beim Zusatz von Alkohol noch vertieft (Klungesche Reaktion).

Derivate: Dibenzoylisobarbaloin $C_{21}H_{18}O_9(COC_6H_5)_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin auf Isobarbaloin.

Tetrachlorisobarbaloin $C_{21}H_{16}O_9Cl_4 + 5\, H_2O$. Entsteht bei Einwirkung von chlorsaurem Kalium auf Isobarbaloin in Salzsäurelösung[9]. Prismatische gelbe Nadeln. Mit Acetylchlorid erhitzt, entsteht eine amorphe Pentacetylverbindung. Mit Natriumsuperoxyd entsteht Tetrachlor-Methylisooxychrysazin.

[1] Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 187 [1897].
[2] Léger, Chem. Centralbl. **1903**, I, 234.
[3] Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1584 [1902]. — Robinson u. Simonsen, Journ. Chem. Soc. **95**, 1085 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 623.
[4] Léger, Chem. Centralbl. **1903**, I, 234.
[5] Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1584 [1902].
[6] Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **125**, 187 [1897]; **127**, 235 [1898].
[7] Léger, Chem. Centralbl. **1903**, I, 235.
[8] Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1111, 1584 [1902].
[9] Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 236 [1898]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 235.

Tetrabromisobarbaloin $C_{21}H_{16}O_9Br_4$. Entsteht bei Einwirkung von Brom auf Isobarbaloin in Wasser[1]). Unterscheidet sich durch geringere Löslichkeit in starkem Alkohol von Tetrabrombarbaloin. Liefert mit Natriumsuperoxyd das Tetrabrom-Methylisooxychrysazin.

Nataloin.

Mol.-Gewicht 462.
Zusammensetzung: 59,8% C, 5,6% H, 34,6% O.

$$C_{23}H_{26}O_{10}.$$

Vorkommen: In der Natalaloe[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln. Schmelzp. 202—204°. Krystallisiert wasserfrei; sehr wenig löslich in Wasser, Äther und Chloroform. Wird beim Erhitzen auf 110° verändert. Löslich in kaustischen Alkalien und in Ammoniak; wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Gibt weder die Bornträgersche noch die Klungesche Reaktion. Löst man in konz. Ammoniak und neutralisiert rasch mit konz. Salzsäure, so entsteht ein granatroter Körper. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet. Wird durch Natriumsuperoxyd in Methyl-Nataloeemodin verwandelt. $[\alpha]_D = -107,7°$ (in Essigäther $p = 0,5588$).

Derivate: Acetylderivat. Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Nataloin. Gelb, amorph. Schmelzp. 125—126°.

Tetrabenzoylnataloin[3]) $C_{23}H_{22}O_{10}(C_7H_5O)_4$. Entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nataloin in Pyridin. Gelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und sehr verdünntem Alkali.

Hexabenzoylnataloin[3]) $C_{23}H_{20}O_{10}(C_6H_5CO)_6$. Aus Tetrabenzoylnataloin und Benzoylchlorid. Gelbe, nicht krystallinische Körner aus Alkohol. Sehr leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

Homonataloin. In der Natalaloe[4]). Gelbe Blätter (von Methylalkohol). $[\alpha]_D = -112,6°$ (in Essigäther $p = 0,5053$). Wird durch Natriumsuperoxyd in Methyl-Nataloeemodin verwandelt.

Tetrabenzoylhomonataloin[3]) $C_{22}H_{20}O_{10}(C_6H_5CO)_4$. Aus Homonataloin und Benzoylchlorid in Pyridinlösung. Gelb, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Hexabenzoylhomonataloin[3]) $C_{22}H_{18}O_{10}(C_6H_5CO)_6$. Aus Tetrabenzoylhomonataloin und Benzoylchlorid bei 100°. Nicht krystallinische, ziegelrote Körnchen (aus abs. Alkohol). Löslich in Äther.

Soranje.

Der Farbstoff wird in Indien viel angewandt und besteht aus den Wurzeln von Morinda citrifolia und Morinda tinctoria; teils wachsen die Pflanzen wild, teils werden sie angebaut. Wenn die Pflanze eine Höhe von 5—6 Fuß (engl.) erreicht hat, werden die Wurzeln ausgegraben, die dünnen sind wertvoller als die dicken. Sie kommen in Bruchstücken von 2—8 cm Länge und 5—10 mm Dicke in den Handel. Außen sind sie braun und im Innern gelb gefärbt. Der Farbstoff befindet sich hauptsächlich in der Rinde der Wurzel. Mit der Soranje erhält man rötlichgelbe, rosa, rote und dunkelbraunrote Färbungen; was zum Teil vom Alter der Wurzel, zum Teil von dem Verhältnis der Rinde zum Holz (Holz allein gibt gelblichere Töne) abhängt. Das Material färbt auf gewöhnliche Weise gebeizte Gewebe nicht an, sondern der Stoff wird mit einer Mischung von Sesam- oder Ricinusöl mit alkalischen Aschen imprägniert, getrocknet und dann mit einer heißen Abkochung der Wurzel gefärbt. Auf diese Weise erzielt man ein echtes Rot. Durch Zusätze von Eisenvitriol erhält man purpurrote bis schokoladebraune Töne.

---

1) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 236 [1908]; Chem. Centralbl. **1903**, I, 235.

2) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 1402 [1899]. — Tschirch u. Klaveness, Archiv d. Pharmazie **239**, 232 [1901].

3) Léger, Chem. Centralbl. **1903**, I, 291.

4) Léger, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 1586 [1902].

Mang-Kondu.

Das indische Färbematerial[1]) Mang-Kondu ist die Wurzelrinde von Morinda umbellata. Kommt in Form kleiner, rötlichbrauner Rollen in den Handel. Behandelt man Wolle oder Seide mit einer Abkochung der Wurzel und wenig Essigsäure, so erhält man ein schönes Orange, die Farbe geht mit Alkalien sofort in Rot über. Will man gebeizte Baumwolle mit Mang-Kondu färben, so muß man die zerstoßene Droge mehrere Male in der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser einige Stunden verweilen lassen, sie verliert dann etwa 70% an Gewicht (an Salzen, freier Säure, Chloroglucin, Gummi usw.). Mit dem auf solche Weise präparierten Material werden auf Tonerde und Eisenbeize Färbungen erhalten, die den vermittels Krapp erzeugten ähnlich sind. Die Rots sind etwas gelber, die Lilas dunkler und roter und die Brauns etwas schwärzer und stumpfer.

Auf mit Türkischrotöl behandelter Baumwolle gibt es folgende Ausfärbungen:

Auf Tonerde	glänzendes Orangerot bis Scharlach
„ Chrom	reiches Schokoladebraun
„ Zinn	lebhaftes Orange
„ Eisen	stumpfes Purpur bis Schwarz

Auf gebeizter Wolle und Seide färbt es:

Auf Chrom	schokoladebraun
„ Tonerde	orangerot
„ Zinn	lebhaftes Orange
„ Eisen	purpurschwarz oder schwarz.

Alle diese Färbungen sind seifen-, wasch- und lichtecht.

Morindin.

Mol.-Gewicht 594,24.

Zusammensetzung: 54,5% C, 5,0% H, 40,4% O.

$$C_{27}H_{30}O_{15} + H_2O.$$

$$C_{15}H_7O_2\begin{cases}OC_6H_7O(OH)_4\\OC_6H_7O(OH)_4\\OH\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_{15}H_7O_2\begin{cases}OC_{12}H_{14}O_3(OH)_7\\OH\\OH\end{cases}$$

Vorkommen: In der Wurzelrinde[2]) von Morinda citrifolia[3]), Morinda tinctoria (in Indien Soranji genannt). In Morinda umbellata[4]) (Mang-Koudu) als Glykosid des Morindons.

Darstellung: Die grob zerkleinerte Rinde[5]) wird mit 90 proz. Alkohol ausgezogen. Aus den ersten, heiß kolierten, braunrot gefärbten Auszügen scheidet sich beim Erkalten ein braunroter, zum Teil harziger, zum Teil krystallinischer Niederschlag von rohem Morindin aus. Die folgenden Auszüge zeigen hellere Farbe und liefern nur geringe Ausscheidungen. Aus den letzten nur noch schwach gelb gefärbten Auszügen kann man bei genügender Konzentration oft schön krystallisierendes, fast reines Morindin erhalten. Das rohe Morindin wird durch Umkrystallisieren zuerst aus 50 proz., dann aus 90 proz. Alkohol gereinigt.

---

[1]) Bancroft, Philosophy of Permanent Colours. 1813. — Schwartz u. D. Köchlin, Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1832. — Goufreville, L'art de la teinture des laines. 1849. — Wardle, Monograph on the dye-stuffs and tanning matters of India. 1878. — Murray, Watt's dictionary of the economie products of India. 1891. — A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **65**, 851 [1894].

[2]) Mikrochemische Untersuchungen des Holzes s. Tunmann, Pharmaz. Centralhalle **49**, 1013 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 199.

[3]) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 216 [1849]. — Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **7**, 806 [1852]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **82**, 205 [1852]. — Stockes, Jahresberichte d. Chemie **17**, 543 [1864]; Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 333 [1849]. — Stenhouse, Jahresber. d. Chemie **17**, 543 [1864]. — Stockes u. Stein, Jahresber. d. Chemie **19**, 645 [1866]; Journ. f. prakt. Chemie **97**, 234 [1866]. — Thorpe u. Greenall, Jahresber. d. Chemie **40**, 2299 [1887]; Journ. Chem. Soc. **51**, 52 [1887]. — Thorpe u. Smith, Jahresber. d. Chemie **41**, 2363 [1888]; Journ. Chem. Soc. **53**, 171 [1888].

[4]) Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **65**, 851 [1894].

[5]) Österle u. Tisza, Archiv d. Pharmazie **245**, 534 [1907].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bitterer Geschmack. Feine, konzentrisch angeordnete, hellgelbe Nadeln (aus 70 proz. Alkohol). Die Krystallisationen sind außerordentlich voluminös. Aus Wasser krystallisiert es schlecht. Im Capillarröhrchen erhitzt, beginnt es bei 235° zu sublimieren, schmilzt bei 245° zu einer braunroten Flüssigkeit, die bei 247° siedet. Es entwickeln sich dabei braunrote Dämpfe, die sich zu langen Nadeln kondensieren und im Röhrchen bleibt eine voluminöse Kohle zurück. Unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Xylol und Pyridin. Weniger leicht löslich in verdünntem und noch weniger in abs. Alkohol. Aus wässerigen oder alkoholischen Lösungen wird es durch alkalische Erden, basisches Bleiacetat und Aluminiumsalze in voluminösen Flocken als roter Lack gefällt. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen eine dunkelbraune Färbung. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit purpurroter, in Salzsäure mit gelber, in Salpetersäure mit dunkelbrauner Farbe. In verdünnten Säuren ist es unlöslich. In Alkalien löst es sich sehr leicht mit roter Farbe. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden nicht reduziert. Durch Emulsin oder durch Hefe wird es nicht gespalten. Durch Alkalicarbonate, selbst bei anhaltendem Erhitzen, wird es nicht gespalten, aber wohl durch Kochen mit kaustischen Alkalien, ebenso durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure schon bei längerem Stehen in der Kälte. Leicht wird es gespalten durch Erhitzen von alkoholischer Lösung mit verdünnten Mineralsäuren oder mit Essigsäure.

$$C_{27}H_{30}O_{15} + H_2O = 2\, C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5 .$$

Es kommt dem Morindin nur geringes Färbevermögen zu. Beim anhaltenden Kochen mit oxydierten Beizen wird es aber zerlegt, so daß das abgespaltene Morindon zur Wirkung gelangt.

Derivate: Nonacetylmorindin $C_{27}H_{21}O_{15}(CO \cdot CH_3)_9$. Die Acetylierung des Morindins gelingt nur mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin. Dabei entsteht kein Zucker, eine Glykosidspaltung tritt also nicht ein. Krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in kurzen, dicken hellcitronengelben Nadeln. Scheidet sich aus einem Gemisch von Pyridin und Wasser in orangegelben Nadeln aus. Schmelzp. 236°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther, Eisessig und Pyridin. Weniger leicht in Methylalkohol. Unlöslich in Äther und Petroläther. Bei den Versuchen, Acetylmoridin zu verseifen, erfolgte vollständige Spaltung zu Moridon, Zucker und Essigsäure, beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure verläuft die Spaltung quantitativ.

Nonabenzoylmorindin $C_{27}H_{21}O_{15}(CO \cdot C_6H_5)_9$ bildet sich bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Morindin in Pyridinlösung. Schwach gelb gefärbte Nadeln. Schmelzp. 186°. Leicht löslich in Essigäther, Benzol, Chloroform, Toluol, Xylol; wenig löslich in Äther, Alkohol und Petroläther. Unlöslich in Wasser. Durch kalte konz. Schwefelsäure wird Morindinbenzoat gelöst und allmählich gespalten, ebenso durch Kochen mit Alkalien oder verdünnten Säuren.

Morindin[1]) $C_{26}H_{28}O_{14}$. Aus Morinda umbellata.

Acetat $C_{26}H_{20}O_{14}(C_2H_3O)_8$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 246—248° Schwer löslich in Alkohol. Gibt bei der Hydrolyse Essigsäure und reines Morindon; deshalb ist Perkin der Ansicht, daß die beiden Morindine verschieden sind.

Morindon.

Mol.-Gewicht 270,08.
Zusammensetzung: 66,7% C, 3,7% H, 29,6% O.

$$C_{15}H_{10}O_5 .$$

Vorkommen: In der Wurzelrinde von Morinda citrifolia[2]) und Morinda tinctoria, in Morinda umbellata[3]).

---

[1]) A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. **24**, 149 [1908]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 757.

[2]) Anderson, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **71**, 216 [1849]. — Rochleder, Sitzungbber. d. Wiener Akad. **7**, 810 [1852]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **82**, 205 [1852]. — Stockes, Jahresberichte d. Chemie **17**, 543 [1864]; Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 333 [1876]. — Stenhouse, Jahresberichte d. Chemie **17**, 543 [1864]. — Stockes u. Stein, Jahresber. d. Chemie **19**, 645 [1866]; Journ. f. prakt. Chemie **97**, 234 [1860]. — Thorpe u. Greenall, Jahresber. d. Chemie **40**, 2299 [1887]; Journ. Chem. Soc. **51**, 52 [1887]. — Thorpe u. Smith, Jahresber. d. Chemie **41**, 2363 [1888]; Journ. Chem. Soc. **53**, 171 [1888].

[3]) Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **65**, 851 [1894].

Darstellung: Eine alkoholische Lösung von Morindin wird mit etwas verdünnter Salzsäure eine Zeitlang gekocht, nach dem Erkalten scheidet sich das Morindon in rötlichgelben Flocken aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feines rotbraunes, metallisch bronzeähnlich glänzendes Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). Kurze, derbe, gekrümmte Prismen (aus Toluol), sublimiert in langen, orangeroten Nadeln. Schmelzp. 272°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Xylol, Toluol, Cymol, Pyridin und Eisessig; unlöslich in Petroläther und Wasser. Eisenchlorid färbt eine Morindonlösung grünschwarz. In Alkalien und konz. Schwefelsäure ist es mit blauvioletter Farbe löslich. Die alkalische Lösung wird auf Zusatz von Kaliumcarbonat rötlich und verblaßt langsam. Aus einer ammoniakalischen Lösung scheiden sich allmählich blauviolette Flocken aus. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Barytwasser, so fällt Bariumsalz als flockiger, kobaltblauer Niederschlag aus; durch Alaunlösung entsteht ein roter Lack. Bei der Reduktion durch Destillation mit Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff, β-Methylanthracen, aus dem durch Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon-β-monocarbonsäure dargestellt wurde. Morindon[1]) zeigt sowohl in ammoniakalischer Lösung als auch in der Lösung in konz. Schwefelsäure drei charakteristische Bänder. Gibt auf Baumwolle folgende Ausfärbungen:

Auf Kobalt, Nickel, Zinn, Cadmium, Zink . . . blaß violett.

Beize	Färbung	Beize	Färbung
Chrom Kupfer Wismut Germanium Cerium Thorium Yttrium	Abstufungen von Blaßviolett bis stark Blauviolett	Blei Mangan Eisen	Abstufungen von Blaßviolett bis Schokoladenbraun

Zirkon und Thallium werden rotviolett, Tonerde orangerot und Uran graugrün gefärbt. Beim Behandeln der Baumwolle mit Türkischrotöl fallen die Ausfärbungen bedeutend schöner aus. Auf Tonerde werden dann Färbungen erzeugt, die vom lebhaften Orange bis Scharlach variieren, auf Eisen grauviolette bis dunkelviolette oder sogar bis schwarze Töne, auf einem Gemisch von Eisen und Tonerde entsteht eine rotviolette Farbe. Beim Kochen von Wolle oder Seide mit Morindonlösung erhält man ein schönes Orange, das aber bei der Seifung sofort in Violett übergeht.

Zucker aus Morindin: Die von der Hydrolyse des Morindins mit Schwefelsäure herrührende saure Lösung wird mit Bleicarbonat von Säuren befreit und im Vakuum verdunstet. Auf diese Weise erhält man eine dicke, zähe, gelbbraune Masse mit krystallinischen Ausscheidungen, welche in wenig Wasser gelöst, von Verunreinigungen getrennt und im Vakuumexsiccator verdunstet wird, was so lange wiederholt wird, bis die konz. wässerige Lösung fast farblos scheint. Nach dem Eintrocknen zeigen sich Krystalle des Zuckers in geringer Menge. Schön ausgebildete, farblose Würfel. Löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Silberspiegel. Fehlingsche Lösung wird ebenfalls reduziert. Der Zucker dreht bei 20° 2,2° nach links (d = 1,019, Rohrlänge 1 dm). Mit Hefe nicht vergärbar. Das Osazon dieses Zuckers bildet gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol), leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und verdünntem Pyridin. Schmelzp. 197°. Das Einwirkungsprodukt von α-Benzylphenylhydrazin entsteht in glänzenden, gelblichen, in Äther, Alkohol und Methylalkohol löslichen Nadeln. Schmelzp. 140—141°.

Derivate: Morindontrimethyläther $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_3$. Entsteht beim Schütteln einer stark alkalischen Lösung von Morindon mit überschüssigem Dimethylsulfat. Das Methylierungsgemisch wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Kalilauge ausgekocht. Das vollständig methylierte Morindon bleibt darin ungelöst und wird aus Essigäther umkrystallisiert. Feines, goldgelb glänzendes Krystallpulver. Schmelzp. 229°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig; schwer löslich in Ligroin; sehr wenig löslich in heißem, vollständig unlöslich in kaltem Wasser.

Triacetylmorindon $C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$. Entsteht durch kurzes Erhitzen von Morindon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Feine, citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 222°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Xylol und Eisessig;

[1]) Tschirch, Archiv d. Pharmazie **222**, 129 [1884].

unlöslich in Petroläther und Wasser. Durch konz. Schwefelsäure wird es schon in der Kälte, durch Alkalien erst beim Erhitzen zerlegt.

Trioxymethylanthrachinonmethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = CH_3O \cdot C_{14}H_4(CH_3)O_2(OH)_2$. In der Chay-Wurzel[1]). In der Wurzelrinde von Morinda umbellata[2]), in der Rinde von Ventilago madraspatana[3]). In der Wurzelrinde von Morinda citrifolia[4]). Goldig glänzende, bräunlichgelbe Krystalle. Schmelzp. 216°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Mit Ammoniak entsteht eine rötlichgelbe Lösung, aus der sich die Substanz allmählich wieder abscheidet. Löslich in kochender Alkalilauge mit gelbroter Farbe. Barytwasser färbt in der Kälte, ohne zu lösen, gelb, beim Kochen entsteht eine rotgefärbte Lösung, unter allmählicher Entfärbung scheiden sich daraus rote Flocken aus. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure kurze Zeit auf 60° entsteht ein in gelbroten Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzp. 268°, ein Trioxymethylanthrachinon.

Trioxyanthrachinonmethyläther[5]) $C_{16}H_{12}O_5$. In der Wurzelrinde von Morinda umbellata Citrifolia. Hell citronengelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol und Äther). Schmelzp. 172°. Sublimiert in dicken orangegelben Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton; löslich in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

Acetat. Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp. 148°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester, etwas schwerer in Alkohol, Benzol, unlöslich in Petroläther.

Morindadiol[5]) $C_{15}H_{10}O_4$. Ist ein Dioxymethylanthrachinon. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 244°. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung in kurzen, roten Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, weniger in Essigester und Toluol; unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

Acetat $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$. Hell citronengelbe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp. 229°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigsäure, etwas schwerer in Alkohol, Toluol und Petroläther; unlöslich in Äther.

Soranjidiol[5]) $C_{15}H_{10}O_4$. Es ist ein Dioxymethylanthrachinon. Dunkel rotbraune, kurze Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 276°. Sublimiert langsam bei 240°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroläther und Essigsäure, etwas schwerer in verdünntem Alkohol und Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, allmählich in Blauviolett übergehender Farbe, und in Alkalien mit blauvioletter Farbe.

Acetat $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$. Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp. 230°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol und Petroläther, kaum löslich in Alkohol; unlöslich in Äther.

Morindanigrin[5]) $C_{16}H_{10}O_5$. In Morinda umbellata und Morinda citrifolia. Gelbe nicht sublimierbare Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 210°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol und Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Alkannin (Anchusin).

Mol.-Gewicht 258,11.

Zusammensetzung: 69,8% C, 5,4% H, 24,8% O.

$$C_{15}H_{14}O_4.$$

Vorkommen: In der Wurzel von Alcanna[6]) tinctoria Tausch. (oder Anchusa tinctoria Linn.).

Darstellung: Die Wurzel der Pflanze wird mit Ligroin erschöpft, und das aus der durch Kattun filtrierten Lösung ausgeschiedene Alkannin in Kalilauge gelöst. Man schüttelt die Lösung mit Äther und fällt sie dann mit Kohlensäure oder Essigsäure[7]). Der Niederschlag wird

---

[1]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **63**, 1160 [1893].
[2]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **65**, 851 [1894].
[3]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **65**, 440 [1894].
[4]) Österle, Archiv d. Pharmazie **245**, 287 [1907].
[5]) Österle u. Tisza, Archiv d. Pharmazie **246**, 150 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1844.
[6]) John, Chem. Schriften über Alkanna IV, S. 84. — Pelletier, Annales de Chim. et de Phys. [2] **51**, 182 [1832]. — Bolley u. Wydler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **62**, 141 [1847].
[7]) Liebermann u. Römer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 2428 [1887]. — Carnelutti u. Nasini, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 1514 [1880].

nochmals genau so behandelt zur Reinigung und schließlich in Äther gelöst; oder man löst das Produkt in kaltem Alkali, fällt mit Salzsäure, trocknet auf Porzellan, löst in Benzol, filtriert und läßt verdunsten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelrote, cantharidenglänzende Krusten (ohne Krystallisation). Erweicht unter 100° ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Nicht besonders leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, am besten in Eisessig und Chloroform. Löslich in Alkalien mit schön blauer Farbe, beim Ansäuern fällt es rot aus. Zinnchlorür erzeugt in der alkoholischen Lösung einen karmoisinroten, Bleiessig einen blauen, Eisensalze einen dunkelvioletten, Quecksilberchlorid einen fleischfarbigen Niederschlag. Bleizucker und Zinnchlorid fällen den Farbstoff nicht. Verdünnte und konz. Salpetersäure sowie Brom in alkalischer Lösung oxydieren es zu Oxalsäure und Bernsteinsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen und Anthracen. Der Farbstoff besitzt schwach saure Eigenschaften und wurde im Kattundruck zu Violett oder Graublau auf Tonerdebeize und Grau auf Eisenbeize verwandt. Die Färbungen sind sehr lichtempfindlich und werden durch Alkalien sofort zerstört. Alkoholische Alkannaextrakte werden zum Färben von Fetten, Pomaden, Zahntinkturen usw. verwandt.

Derivate: **Bariumsalz** $(C_{15}H_{13}O_4)_5Ba_2$ (?). Eine alkoholische Lösung von Alkannin wird mit einer ammoniakalischen Chlorbariumlösung gefällt. Dunkelblaues, in Wasser ganz unlösliches Pulver.

Diacetylverbindung $C_{15}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. Entsteht beim Kochen von Alkannin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Schmutzig gelbe, mikroskopische Krystallkörner (aus Eisessig).

Wachs vom Schmelzp. 76° und das oberhalb 360° unverändert destilliert, bildet den Hauptbegleiter des Alkannins in den technischen Präparaten. Farblos. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Benzol.

Farbstoff aus Ventilago madraspatana.

Ventilagin.

Mol.-Gewicht 290,11.
Zusammensetzung: 62,1% C, 4,8% H, 33,1% O.

$$C_{15}H_{14}O_6.$$

Vorkommen: In der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana[1]).

Darstellung: Die Mutterlaugen von der Darstellung des Emodinmethyläthers (s. unten) werden eingedampft, der Rückstand mit Benzol ausgezogen und die Benzollösung mit Natronlauge geschüttelt. Aus der abgehobenen alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Säuren gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rötlichbraune, spröde harzige Masse mit etwas Metallglanz. Erweicht beim Erwärmen bei 100° und schmilzt bei 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, scheidet sich aus konz. Lösungen dieser Solvenzien beim Erkalten als gelatinöse Masse ab. Schwer löslich in Wasser und Petroläther. Löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit purpurroter Farbe. Kochsalz fällt die Alkalisalze aus diesen Lösungen. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht α-Methylanthracen. Versetzt man eine heiße Lösung von Ventilagin in Alkali mit Zinkstaub, so wird seine alkalische Lösung zuerst hell orangegelb, um beim Stehen an der Luft (durch Oxydation) die ursprüngliche Purpurfarbe wieder anzunehmen. Die Ventilagofärbungen sind ziemlich lichtunecht, auch nicht sehr seifenecht. Auf Baumwolleausfärbungen[1]) werden erhalten:

auf Tonerdebeize	blaustichiges Purpurrot
„ Eisenbeize	Grauschwarz
„ Tonerde-Eisenbeize	braunes Purpur
„ geölter chromgebeizter Baumwolle .	schönes Bordeauxrot

Auf Wolle und Seide werden analoge Färbungen erzielt, auf Zinnbeize ein Türkischrot.

[1]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **65**, 940 [1894]. — Gonfreville, L'art de la teinture des laines. 1849. — Wardle, Report on the dyes and tans of India. 1887.

Weitere Bestandteile der Wurzelrinde von Ventilago[1]).

Emodinmethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = CH_3O \cdot C_{15}H_7(OH)_2O_2$. Man erschöpft die gepulverte Rinde (250 g) mit CS_2, engt die Lösung auf 200 ccm ein und fügt 50 ccm abs. Alkohol hinzu. Den gebildeten Niederschlag kocht man 2—3 mal mit wenig Benzol, der einen Körper $C_{16}H_8O_8$ hinterläßt. Die Benzollösung wird eingeengt. Das Ausgeschiedene wird fraktioniert, aus Benzol und Aceton krystallisiert. Orangegelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp. 200°. Sublimiert nicht unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Benzol und CS_2. Löslich in Alkalien mit Purpurfarbe. Unlöslich in verdünntem Ammoniak (Unterschied von Emodin). Liefert ein Diacetylderivat $C_{16}H_{10}O_5\ (C_2H_3O)_2$; gelbe Nadeln. Schmelzp. 185 bis 186°. Mit Zinkstaub destilliert, entsteht ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 203°, α-Metylanthracen. Mit Jodwasserstoff gekocht wird eine CH_3-Gruppe abgespalten.

Nitroderivat $C_{16}H_{11}(NO_2)O_5$ entsteht beim Aufkochen von Emodinmethyläther mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,42). Gelbes Krystallpulver. Schmelzp. 215—217°.

Tetranitroderivat $C_{16}H_8(NO_2)_4O_5$ (?). Entsteht beim Kochen des Mononitroderivates mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,54). Lange, dünne, orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 275°.

Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4 = (OH)_3C_{14}H_5(CH_3)O \cdot CH_3$.

A-Derivat. Trioxy-α-Methylanthranol-Monomethyläther (?)

```
      OH
  CH3
      C
 /\/ \/
 |  |  |
 \/\ /\/
      CH
```

Entsteht (s. Emodinmethyläther) beim fraktionierten Krystallisieren, wobei das A-Derivat gelöst bleibt. Glänzende Nadeln (aus Toluol), zersetzt sich, ohne zu schmelzen bei 260°. Fast unlöslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in kalten Alkalien. Mit Zinkstaub destilliert gibt es Methylanthracen, mit Chromsäure oxydiert geht es in den Emodinmethyläther (s. oben) vom Schmelzp. 200° über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt es ein Triacetylderivat, gelblichgrünes Pulver, mit Salpetersäure den Tetranitro-Emodinmethyläther (s. oben).

B-Derivat. Trioxy-α-Methylanthranol-Monomethyläther (?)

```
  CH3
   |  C—H
 /\/ \/\
 |  |  |
 \/\ /\/
      C
      |
      OH
```

Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 173°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Aceton. Löslich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe, die Lösung wird beim Stehen an der Luft rot und Säuren fällen dann daraus den Emodinmethyläther (s. oben). Derselbe entsteht auch bei der Chromsäureoxydation. Salpetersäure erzeugt Tetranitroemodinäther.

Verbindung $C_{16}H_8O_8$. (S. Emodinmethyläther). Orangerotes Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 275—280°. Unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in CS_2 und Benzol. Löst sich in Alkalien mit orangeroter Farbe.

Verbindung $C_{17}H_{12}O_5$. Findet sich in der ursprünglichen Mutterlauge von der Darstellung des Emodinmethyläthers. Schokoladenbraun. Mit Alkalien gekocht geht sie mit orangebrauner Farbe in Lösung, aus welcher sich beim Stehen an der Luft ein blauer Niederschlag ausscheidet.

---

[1]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. Chem. Soc. **65**, 940 [1894].

Farbstoffe der Indolgruppe.

Indigo, Indigblau, Indigotin.

Mol.-Gewicht: 262,08.

Zusammensetzung: 73,3% C, 3,8% H, 12,2% O, 10,7% N.

$$C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$$

Vorkommen: In Indigofera tinctoria, Isatis tinctoria (Färber-Waid), Polygonum tinctorium, im Färberknöterich, im Oleander, Nerium tinctorium, im Lonchocarpus cyanescens[1]), dem sog. Gara. Der Indigo kommt größtenteils in den Pflanzen als Glykosid Indican vor.

Bildung:[2]) Indigo entsteht beim Erwärmen von Isatin[3]) mit Phosphortrichlorid, Phosphor und etwas Acetylchlorid auf 70—80°. Bei der Reduktion[4]) von Isatinchlorid mit Schwefelammonium, Zinkstaub und Essigsäure oder mit Jodwasserstoff. Behandelt man O-Nitrozimtsäure[5]) mit Brom

$$C_6H_4\langle{}^{CH=CH\cdot COOH}_{NO_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH\cdot Br\cdot CHBr\cdot COOH}_{NO_2},$$

darauf mit Alkali in der Kälte, bildet sich O-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4\langle{}^{C\equiv C-COOH}_{NO_2}$. Diese Säure wird mit Alkali gekocht und gibt Isatin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle CO$, welches bei der Reduktion mit Alkalien und Traubenzucker in Indigo übergeführt wird.

O-Nitrozimtsäure[5]) wird mit Chlor und Natronlauge behandelt:

$$C_6H_4\langle{}^{CH=CH\cdot COOH}_{NO_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CHOH-CH\cdot Cl-COOH}_{NO_2},$$

geht mit alkoholischem Kali über in o-Nitrophenyloxyacrylsäure $C_6H_4\langle{}^{C\cdot OH=CH-COOH}_{NO_2}$, die beim Schmelzen Indigo gibt.

o-Nitrophenylpropiolsäure[6]) wird mit Wasser gekocht:

$$C_6H_4\langle{}^{C\equiv C\cdot COOH}_{NO_2} = CO_2 + C_6H_4\langle{}^{C\equiv CH}_{NO_2}$$

Orthonitrophenylacetylen

gibt

$$C_6H_4\langle{}^{C\equiv C-Cu-Cu-C\equiv C}_{NO_2\qquad\qquad NO_2}\rangle C_6H_4.$$

Kupferverbindung

Diese liefert, mit alkalischem Ferricyankalium oxydiert, o-Dinitrodiphenylacetylen

$$C_6H_4\langle{}^{C\equiv C-C\equiv C}_{NO_2\qquad NO_2}\rangle C_6H_4,$$

mit konz. Schwefelsäure entsteht daraus Diisatogen

$$C_6H_4\langle{}^{CO-C-C-CO}_{N-O\quad O-N}\rangle C_6H_4,$$

dieses geht mit Reduktionsmitteln äußerst leicht in Indigo über.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. Soc. Chem. Ind. **26** [1907].

[2]) Hier sind nur einzelne Synthesen angegeben, vgl. im übrigen: Russert, Geschichte und Systematik dsr Indigosynthesen. Berlin 1898. — Bayer, Geschichte der Indigosynthese; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, Sonderheft S. 51. — Brunck, Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**. Sonderheft S. 71. — Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation.

[3]) v. Baeyer u. Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 515 [1870].

[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1297 [1878]; **12**, 456 [1879].

[5]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2254 [1880].

[6]) Glaser, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **154**, 159 [1870]. — v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 51 [1882].

Aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton[1]):

$$C_6H_4\begin{matrix}CHO\\ NO_2\end{matrix} + CH_3COCH_3 = C_6H_4\begin{matrix}CH(OH)CH_2COCH_3\\ NO_2\end{matrix},$$

dieses Ortho-Nitrophenylmilchsäuremethylketon gibt mit Alkalien Indigo:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH\cdot OH\cdot CH_2CO\cdot CH_3\\ NO_2\end{matrix} = 2\,H_2O + 2\,CH_3\cdot COOH + C_6H_4\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}C_6H_4.$$

Indigo

Anilidoessigsäure[2]) (Phenylglykokoll) wird mit Ätzkali verschmolzen, intermediäre Bildung von Pseudoindoxyl

$$C_6H_4\begin{matrix}-H \quad COOH\\ -NH-CH_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}C-OH\\ NH\end{matrix}CH + H_2O,$$

welches leicht in Indigo übergeht.

Phenylglycinorthocarbonsäure[3]) wird mit Alkalien erhitzt, es bildet sich Ringschluß und es entsteht Indoxylsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}-COOH\\ -NH\cdot CH_2-COOH\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}CH\cdot COOH = C_6H_4\begin{matrix}C\cdot OH\\ NH\end{matrix}C-COOH,$$

Phenylglycinorthocarbonsäure — Indoxylsäure

die in alkalischer Lösung Indigo bildet.

Aus α-Isatinanilid[4]) (s. dieses) durch Reduktion mit Schwefelammonium.

Bestimmung: Auf spektralanalytichem Wege. Durch Titrieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung[5]). Durch Auskochen mit Naphthalin und Fällen der Lösung mit abs. Äther[6]). Der Indigo wird mit rauchender Schwefelsäure in das Tetrasulfonat verwandelt, dieses wird durch Kaliumacetat quantitativ als Kaliumsalz gefällt; das Salz wird in wässeriger Lösung mit Permanganat titriert[7]). Durch Extraktion mit Nitrobenzol[8]). Durch Extraktion mit Anilin[9]).

Darstellung: Die Indigoferapflanzen werden beim Eintritt der Blüte mit Wasser übergossen, wodurch eine Gärung erfolgt, nach ihrer Beendigung wird die Flüssigkeit abgezapft und durch Schlagen und Rühren möglichst mit Luft in Berührung gebracht. Es scheidet sich nun Indigblau ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tiefblaue Krystalle mit kupferrotem Metallglanz. Schmelzp. 390—392°. Sublimiert in rhombischen Krystallen. Der Dampf ist feurigrot gefärbt mit einem deutlichen Stich ins Violette. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich in kochendem Anilin, Chloroform, in kochendem venetianischen Terpentin und Paraffin, Petroleum, in Nitrobenzol, Ricinusöl, Chloralhydrat, in heißem Phenol. Weitere Eigenschaften organische Chemie.

Derivate:[10]) **Indigooxim** $C_{16}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}C = C\begin{matrix}C=(NOH)\\ NH\end{matrix}C_6H_5$. Entsteht aus Indigo durch alkalische Hydroxylaminlösung[11]). Braunviolette, kupferglänzende Nädel-

[1]) v. Baeyer u. Drewsen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2856 [1882]; **16**, 2205 [1883].

[2]) Heumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3043 [1890]. — Lederer, Journ. f. prakt. Chemie **42**, 383, 565 [1847]; **43**, 303 [1848]. — Biedermann u. Lepetit, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3289 [1890].

[3]) Heumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3431 [1890].

[4]) Joh. Rud. Geigy & Co., D. R. P. 113 981 v. 18. Juli 1899; 131 934 v. 14. März 1901; Chem. Centralbl. **1900**, II, 928; I, 1429.

[5]) Rawson, Journ. Chem. Soc. Ind. **18**, 251 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1087. — Miller, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 275 [1901].

[6]) Clauser, Chem. Centralbl. **1899**, II, 978. — Schneider, Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 349 [1895].

[7]) Blossam, Report to the Government of India **1905—1907**.

[8]) Gerland, Chem. Centralbl. **1897**, I, 762.

[9]) Brandt, Chem. Centralbl. **1897**, II, 813. — Brylinski, Chem. Centralbl. **1898**, I, 1041.

[10]) Weitere Derivate s. die betr. Literatur.

[11]) Thiele-Pickart, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1252 [1898].

chen. Schmelzp. 205°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Acceton, unlöslich in Benzol. In verdünntem Alkali mit weinroter Farbe löslich. Beständig gegen Salzsäure, wird in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff oxydiert, durch Zinkstaub in alkalischer Lösung zu Indigoimid (?) reduziert. Durch Natriumacetat, Zinkstaub und Essigsäureanhydrid in Pentaacetyloxyaminodiindyl ($C_{26}H_{23}O_6N_3$) verwandelt.

Indigotrisulfonsäure $C_{16}H_7O_2N_2(SO_3H)_3$. Entsteht bei längerem Erwärmen von Indigo mit 10 T. rauchender Schwefelsäure von 15% SO_3 auf 40—50°, man gießt in Wasser, neutralisiert mit Carbonat, fällt die Salze durch das entsprechende Alkalichlorid und krystallisiert sie aus verdünntem heißen Alkohol um[1]). Die Salze sind in Wasser meist leicht löslich und krystallisierbar. Sie eignen sich zur maßanalytischen Bestimmung von Salpetersäure im Wasser gut.

m-Dichlorindigo $C_{16}H_8ClN_2O_2$. Entsteht bei kurzem Erwärmen von 3 Chlor-2-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethylketon, gelöst in Äther, mit verdünnter Natronlauge[2]). Sublimiert in Prismen. Nadeln (aus Anilin). Gleicht dem Indigo. Schwer löslich in Chloroform.

Tetrachlorindigo $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. Entsteht beim Behandeln von Dichlor-o-nitrobenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge[3]). Gleicht dem Indigo. Liefert beim Erhitzen violettrote Dämpfe, welche sich zu blauen, kupferglänzenden Nadeln verdichten.

Dibromindigo $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. Entsteht beim Kochen von Tribrom-o-Acetaminoacetophenon [$NH(C_2H_3O) \cdot C_6H_3BrCOCHBr_2$] mit Soda[4]). Sublimiert in Prismen. Krystallisiert aus einer mit Alkohol versetzten Lösung in Phenol in kleinen, schwarzen Nädelchen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform. Leicht löslich mit grüner Farbe in Vitriolöl. Beim Erwärmen wird die Lösung blau, durch Bildung einer Sulfonsäure. Kann in der Küpe reduziert werden wie Indigo. Sublimiert unter starker Verkohlung und Bildung purpurfarbner Dämpfe. Die Lösungen des Bromindigos zeigen das gleiche optische Verhalten wie jene des Indigos.

Dinitroindigo $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. Man stellt aus Nitroisatin mit PCl_5 und viel $POCl_3$ ein Chlorid dar und zerlegt dieses durch eine Auflösung von HJ in Eisessig. Dunkelkirschrotes Pulver. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig; reichlich löslich in heißem Nitrobenzol und Phenol. Verpufft schwach beim Erhitzen. Löst sich in Vitriolöl mit veilchenblauer Farbe. Wird durch Reduktionsmittel in Indigoweiß übergeführt. Mit alkoholischem Kali entsteht ein schwarzer Körper (Azoindigo), der bei Behandlung mit Zinkstaub und Säuren in Diaminoindigo übergeht.

Indigodisulfonsäure (Corulinschwefelsäure)[5]). Man löst Indigo in rauchender Schwefelsäure, fällt aus der Lösung, durch Wasser, Indigomonosulfonsäure, filtriert und legt in das Filtrat Wolle, auf der sich Indigosulfonsäure niederschlägt. Aus der Wolle zieht man die Säure durch Ammoniumcarbonat aus. Läßt man die Wolle nicht zu lange in der Schwefelsäure liegen, so schlägt sich nur die Disulfonsäure nieder[6]). Man trägt ein Gemisch aus (1 T.) Phenylglycin und (10—20 T.) Sand allmählich in (20 T.) auf 20—25° erwärmte, rauchende Schwefelsäure (von 30°) ein[7]). Man verdünnt die Lösung mit Vitriolöl. Amorphe blaue Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung zeigt eine kontinuierliche Absorption des Spektrums[8]). Reduktionsmittel (H_2S, $SnCl_2$) entfärben die Lösung unter Bildung von Indigweißdisulfonsäure (?) Die Reduktion erfolgt viel leichter in alkalischer Lösung. Oxydationsmittel erzeugen Isatinsulfonsäure. Die Salze sind amorph, blau, stark kupferglänzend. Die Alkalisalze lösen sich wenig in kaltem Wasser und gar nicht in Alkohol oder Salzlösungen. Das Natriumsalz kommt als Indigcarmin, in Teigform, im Handel vor.

Diäthylindigo $C_{20}H_{18}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. Entsteht beim Versetzen einerätherischen Lösung von Äthylpseudoisatinäthyloxim in Äther mit überschüssigem Ammoniumsulfhydrat, bei Luftabschluß[9]). Sowie die Lösung hellgelb geworden ist, leitet man CO_2 zu, bis der Geruch nach H_2S verschwunden ist. Dann wird der ausge-

---

[1]) Heyman, Chem. Centralbl. **1899**, II. 1052.
[2]) Bayer u. Wirth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **284**, 165 [1895].
[3]) Gnehm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 753 [1884].
[4]) Bayer u. Bloem, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 968 [1884].
[5]) Crum, Berzelius u. Dumar, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **22**, 72 [1838].
[6]) Jorr u. Berzelius, Jahresber. d. Chemie **14**, 316 [1861].
[7]) Heymann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, 1477 [1891].
[8]) Vogel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1365 [1878].
[9]) Bayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2202 [1883].

schiedene Diäthylindigo abfiltriert und das Filtrat, nach Zusatz von NH_3 24 Stunden an die Luft gesetzt, wobei noch Diäthylindigo ausfällt, derselbe wird durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Tiefblaue, schwach kupferglänzende verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Verflüchtigt sich, purpurne Dämpfe bildend. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform und Anilin. Die Lösungen sind blau und besitzen ein ähnliches Absorptionsspektrum wie die Indigolösungen. Löslich in Vitriolöl mit grünblauer Farbe, die beim Erwärmen blau wird (Bildung einer Sulfonsäure). Liefert mit Zinkstaub und Natronlauge eine Küpe, welche bei der Oxydation Diäthylindigo regeneriert.

Dibenzoylindigo $C_{20}H_{18}N_2O_4 = C_{16}H_8(C_7H_5O)_2N_2O_2$. Entsteht beim Erhitzen von Indigo mit überschüssigem Benzoylchlorid[1]). Braun amorph. Schmelzp. 108°. Unlöslich in Wasser und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Indican.

Mol.-Gewicht 295,13.
Zusammensetzung: 56.9% C, 5,8% H, 32,5% O, 4,7% N.

$$C_{14}H_{17}O_6N + 3\,H_2O.$$

```
         C—O—CH—CH(CH · OH)3 · CH2OH
C6H4<  >CH      \O/
        NH
```

Vorkommen: In dem Waid[2]) (Isatis tinctoria), in Polygonum tinctorium[3]) und Indigofera leptostachya[3]) und in der Pflanze Indigofera[4]) sumatrana; in Indigofera arrecta[5]).

Darstellung: Die getrockneten Blätter der Indigopflanze[3]) werden während 7 Tagen unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit Aceton behandelt (auf 1000 g Blätter 4 l Aceton). Die grüne Acetonlösung wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf 150 ccm eingedunstet, auf Zusatz von Ligroin scheidet sich eine visköse, gelbbraune Masse ab. Sie wird in Wasser aufgelöst, zur Entfernung suspendierter Teilchen mit Äther ausgeschüttelt und dieser durch Verdunsten im Vakuum entfernt. Von einer kleinen Menge einer teerigen Masse wird abfiltriert und dann zur Neutralisation der vorhandenen Pflanzensäuren mit 10 ccm $^1/_{10}$n-Natronlauge versetzt. Die Lösung wird in einen Vakuumexsiccator gebracht, nach wenigen Stunden beginnt dann schon die Ausscheidung von Krystallen. Aus den einmal ausgezogenen Blättern konnte noch durch zwei Acetonextraktionen weiteres Indican gewonnen werden. Zur Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisiert. Da das Umkrystallisieren aus Wasser verlustreich ist, wird das rohe krystallwasserhaltige Glykosid deshalb in 3 T. kochenden Alkohols aufgenommen und die filtrierte Lösung heiß mit kochendem Benzol versetzt. Durch Abkühlen wird die Krystallisation beschleunigt. Die Gesamtausbeute von Indican beträgt 31,66 g aus einem Kilo Blättern.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 57—58°. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gehen $2^1/_2$ Mol. Wasser verloren, während der Rest beim Erhitzen auf 110°, besser bei kurzem Erwärmen auf 160° entweicht. Das auf solche Weise wasserfrei gemachte Indican schmilzt bei 175—176°. Beim Stehen an der Luft nimmt es fast das ganze Krystallwasser wieder auf. Das aus Alkohol + Benzol umkrystallisierte Indican hat den Schmelzp. 176°. Das wasserfreie ist in Alkohol etwas schwieriger löslich als das wasserhaltige, ebenso in Aceton. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Aceton; schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Gibt in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Es ist ein Glucose-

---

[1]) Schwarz, Jahresber. d. Chemie **1863**, 557.

[2]) Schunk, Phil. Mag. [4] **10**, 74 [1855]; **15**, 127 [1858]. — Marchlewski u. Radcliffe, Journ. Chem. Soc. Ind. **17**, 434 [1898]. — Hazewinkel, Proc. k. Akad. Wetensch. Amsterdam **2**, 512 [1900]. — Beijerinck, Proc. k. Akad. Wetensch. Amsterdam **3**, 101 [1900].

[3]) Hougewerff u. ter Meulen, Proc. k. Akad. Wetensch. Amsterdam **2**, 250 [1900]; Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **19**, 166 [1900]. — Bergtheil, Journ. Chem. Soc. **85**, 877 [1904].

[4]) A. G. Perkin u. Bloxam, Journ. Chem. Soc. **91**, 1715 [1907].

[5]) Rawson, Journ. Chem. Soc. Ind. **18**, 251 [1899].

glykosid des Indoxyls. Das Indican wird beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in seine Bestandteile Glucose und Indoxyl gespalten:

$$C_6H_4\begin{matrix}C-O-CH-CH(CHOH)_3\cdot CH_2OH \\ \diagdown CH \quad\quad O \\ NH\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}C\diagup OH \\ CH \\ NH\end{matrix} + CHO(CHOH)_4\cdot CH_2OH$$ [1]

Indigweiß.

Mol.-Gewicht 264,09.

Zusammensetzung: 72,7% C, 4,5% H, 12,1% O, 10,6% N.

$$C_{16}H_{12}O_2N_2.$$

$$\begin{matrix}C\diagup OH & & C\diagup OH \\ & CH-CH & \\ N & & N\end{matrix}$$

Bildung: Beim Behandeln von Indigblau mit alkalischen Reduktionsmitteln.

Darstellung: Man kocht 10 g Indigotin[1]), 7 g Zinkstaub, 60 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser, 1,5 g Chlorcalcium unter Einleiten von Kohlensäure 1 Stunde auf dem Wasserbade; beim Erkalten der Lösung scheidet sich Indigweiß mikrokrystallinisch aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Krystallblätter. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in Alkalien und Erden; die Lösungen geben mit Metallsalzen Niederschläge. Die Lösungen des Indigweiß bläuen sich rasch an der Luft unter Bildung von Indigoblau. Verhält sich wie eine schwache Säure, reagiert aber neutral.

Indirubin, Indigpurpurin.

Mol.-Gewicht 262,08.

Zusammensetzung: 73,3% C, 3,8% H, 12,2% N, 10,7% O.

$$C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C=C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}NH$$

Vorkommen: Im roten Indigo[2]). Ist aufgefunden in einer Lösung von Indican[2]) bei der Säurespaltung.

Bildung: Durch Kondensation von Isatin mit Indoxyl bei Gegenwart von Sodalösung

$$\underset{\text{Indoxyl}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}CH_2} + \underset{\text{Isatin}}{OC\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}NH} = \underset{\text{Indirubin}}{C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C=C\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}NH} + H_2O$$ [3])

ferner durch Reduktion[4]) von Isatinchlorid.

Darstellung: Die aus 1 T. Indoxylsäureäthylester[5]) erhaltene Indoxylsäure wird mit 100 T. Wasser aufgekocht und die gebildete, filtrierte Indoxyllösung in eine kochende Lösung von $^3/_4$ T. Isatin in 150 T. Wasser gegossen. Dann gibt man etwas Sodalösung hinzu und wäscht das ausgefallene Indirubin mit heißem Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach metallglänzende, schokoladenbraune Nädelchen. Sublimiert in rötlichen Nadeln. Liefert bei der Oxydation in alkalischer Lösung Isatin. Ziemlich löslich in Alkohol mit purpurvioletter Farbe, leichter in Eisessig.

[1]) Binz u. Rung, Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 416.

[2]) Schunk, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1220 [1879].

[3]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1754 [1881]; **17**, 976 [1884].

[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 459 [1879]. — Schunk u. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 539 [1895].

[5]) Forrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 976 [1884].

Indoxylbraun.

Entsteht beim Behandeln von Indican[1]) mit Säuren im Vakuum, oder wenn der wässerige Auszug der Indigoblätter[2]) mit Säuren bei Abwesenheit von Luft gekocht wird.

Isatin.

Mol.-Gewicht 147,04.
Zusammensetzung: 65,3% C, 3,4% H, 21,8% N, 9,5% O.

$$C_8H_5O_2N.$$

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}\!\!\!/\!\!/C(OH) \quad \text{oder} \quad C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}CO$$

Vorkommen: In den Indigosorten[3]), die reich an Indirubin sind.

Bildung: Durch Behandeln von Oxindol[4]) mit salpetriger Säure und Überführung des Amidooxindols mittels Eisen oder Kupferchlorid in Isatin:

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}CO \rightarrow C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{C{=}NOH}{N}C\cdot OH = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\;\;NH_2}{N}C(OH)$$

Nitrosooxindol Amidooxindol

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\;\;NH_2}{N}C(OH) + O = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N}C{-}OH\,.$$

Bei der Oxydation von Indigo durch Salpeter- oder Chromsäure[5]). Aus o-Amidophenylglyoxylsäure[6]). Durch Oxydation[7]) von Indoxyl, Indoxylsäure usw. in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung. Aus Isatin-α-anilid[8]) durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren. Durch Erhitzen[9]) eines Gemenges von Phenylglycin und Alkalien über 200° unter mäßigem Zutritt von Luft.

Darstellung: Der Indigo[3]) wird mit Soda ausgezogen und die Lösung nach der Neutralisation mit Äther ausgeschüttelt. Dabei wurde neben Kämpferol in sehr kleiner Menge eine aus Benzol in orangeroten Nadeln krystallisierende Verbindung, das Isatin, erhalten.

Physiologische Eigenschaften: Die alkoholische Lösung erteilt der Haut einen unangenehmen, haftenden Geruch.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim Behandeln mit schwächerer Salpetersäure entsteht Nitrosalicylsäure[10]), die auch entsteht, wenn salpetrige Säure[11]) auf in Wasser verteiltes Isatin einwirkt; während mit salpetriger Säure in Gegenwart von Alkohol Benzoesäure[12]) gebildet wird. Von Chromsäure und Essigsäure wird Isatin zu Anthranilcarbonsäure $C_8H_5NO_3$ oxydiert. Beim Schmelzen von Isatin mit Kali tritt Isalin auf. Chlor und Brom wirken substituierend. Reduktionsmittel wirken lebhaft auf Isatin ein. Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Isatin mit Zinkstaub und etwas Salzsäure wird Dioxindol gebildet. Natriumamalgam reduziert zu Dioxindol, in saurer Lösung zu Isatyd. Schwefelammonium oder Zink und Schwefelsäure reduzieren zu Isatyd. Mit Schwefelwasserstoff entsteht Dithioisatyd. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,4) bildet bei 100° zunächst auch Isatyd; erhitzt man auf 140°, so entstehen Isaton, Isatochlorin und Isatopurpurin[13]). Schweflige Säure ist ohne Wirkung auf Isatin. Der Wasserstoff der Iminogruppe kann durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale ersetzt werden. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Nitrosooxindol.

---

1) Schunk u. Römer, Phil. Mag [4] **10**, 741 [1855]; **15**, 127 [1858].
2) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **91**, 295 [1907].
3) A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. **23**, 30 [1907].
4) v. Baeyer u. Knop, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1228 [1878].
5) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **24**, 11 [1842]. — Laurent, Journ. f. prakt. Chemie **25**, 434 [1843].
6) Claison u. Shadwell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 350 [1879].
7) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 107 719; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1112.
8) Joh. Rud. Geigy & Co., D. R. P. 113 979; Chem. Centralbl. **1900**, II, 929.
9) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R. P. 105 102; Chem. Centralbl. **1900**, I, 237.
10) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **53**, 11 [1845].
11) Hofmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 280 [1860].
12) v. Baeyer u. Knop, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **140**, 4 [1866].
13) Schützenberger, Zeitschr. f. Chemie **1865**, 629.

Beim Erwärmen von selbst stark verdünnten, wässerigen Isatinlösungen mit Phenylhydrazin entsteht ein Niederschlag von Isatinphenylhydrazin. Es kondensiert sich unter Wasseraustritt mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Basen; der Austritt von Wasser wird durch Schwefelsäure bewirkt. Gelbrote, monokline Prismen. Schmelzp. 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, sehr leicht in siedendem Alkohol, wenig in Äther. Wird von konz. Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert. Zeigt die Thiophenreaktion. Weitere Eigenschaften s. organische Chemie.

Derivate:[1]) **Isatin-α-anilid**[2]) $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{CO}\rangle C \cdot NH \cdot C_6H_5$ oder

$$C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C{=}N \cdot C_6H_5 .$$

Man geht vom Diphenylthioharnstoff aus, den man mit basischem Bleicarbonat entschwefelt:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\rangle CS - H_2S = \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\rangle\!\rangle C .$$

Carbodiphenylimid

Dieses Carbodiphenylimid geht unter Addition von Blausäure über in das Carbodiphenylimidhydrocyanid:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\rangle\!\rangle C + HCN = \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C - CN \\ \| \\ NC_6H_5 \end{matrix} \quad ;$$

dieses liefert mit Schwefelammonium ein Thiamid:

$$\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ | \\ C \cdot CSNH_2 \\ \| \\ N - C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} C \cdot SNH_2 \\ | \\ C{=}N \cdot C_6H_5 \\ NH \end{matrix}$$

Dieses kondensiert sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zu Isatinanilid:

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}NC_6H_5 .$$

Stark glänzende, dunkelbraunviolette, fast schwarze Nadeln (aus Benzol). Schmelzp. 126°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Alkohol mit gelbbrauner, in Benzol mit himbeerroter Farbe. Mit Natronlauge wird die gelbbraune alkoholische Lösung intensiv blau, nach einiger Zeit verblassend. Beim Kochen mit Mineralsäuren entsteht Isatin und Anilin. Mit Phenylhydrazin entsteht ein zinnoberrotes Hydrazon. Findet Verwendung zur Darstellung von Isatin und Indigo.

Isatinchlorid[3]) $C_8H_4ClNO = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle\!\rangle C \cdot Cl$. Entsteht, wenn man 5 g Isatin mit 6—7 g Phosphorpentachlorid in Benzollösung erwärmt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und mit Ligroin gewaschen. — Braune Nädelchen. Schmelzp. bei 180° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther mit blauer Farbe. Zersetzt sich beim Stehen an feuchter Luft. Wird von Kali in Isatin übergeführt[4]). Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wie mit Zinkstaub und Essigsäure wird es in Indigblau übergeführt:

$$2\,C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle\!\rangle C \cdot Cl \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C{=}C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4 + 2\,HCl .$$

Isatinsäure[5]), **o-Amidobenzoylameisensäure** $C_8H_7NO_3$. Entsteht aus der o-Nitrobenzoylameisensäure durch Reduktion mit Eisenvitriol und Natronlauge. Bildet ein weißes Pulver. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung geht sie in das Isatin über. Die Säure ist sehr unbeständig.

---

[1]) Weitere Derivate des Isatins s. organische Chemie.

[2]) Joh. Rud. Geigy & Co., D. R. P. 113 979 u. 113 981 v. 18. Juli 1899; Chem. Centralbl. **1900**, II, 928. 929 1250; **1901**, I, 71.

[3]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 456 [1879].

[4]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1296 [1878].

[5]) Claisen u. Shadwell, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 353 [1879].

Orcinfarbstoffe.

Flechtenfarbstoffe.

Orseille.

Vorkommen: Für die Farbstoffgewinnung kommen hauptsächlich vier[1]) Flechtenarten in Betracht: Roccella Montagnei, Roccella fuciformis, Roccella peruensis, Roccella tinctoria.

Darstellung: Die Farbstoffe werden durch Gärung aus den verschiedenen Flechten gewonnen. Diese Flechten enthalten farblose Säuren, welche bei der Gärung in Gegenwart von Ammoniak zerfallen. Bei diesem Vorgang spielt die Tätigkeit von Mikroorganismen eine Rolle[2]). Meistens ist das Spaltungsprodukt der Flechtensäuren Orcin, das sich bei Gegenwart von Ammoniak an der Luft zu rotem Orcein oxydiert. Ein älteres Verfahren[3]) der Darstellung ist, daß die Flechten eine Stunde lang mit Wasser maceriert werden, darauf werden sie mit einer kleinen Menge gelöschten Kalks bestreut, durchgerührt und nach einer Viertelstunde dekantiert, der Rückstand ausgepreßt, und das alles ein zweites Mal wiederholt. Die Flüssigkeiten sollen rasch filtriert und mit Salzsäure versetzt werden, die die Flechtensäuren ausfällt. Diese werden auf einem Tuchfilter ausgewaschen und an der Luft getrocknet, bis die Paste Sprünge zeigt. Nun wird sie mit nicht zu viel gelöschtem Kalk in einen Dampfkessel gebracht und darin bis auf 150° während zwei Stunden erwärmt. Die Flüssigkeit, in der kohlensaurer Kalk suspendiert ist, läßt man ausfließen und wird von letzterem durch heiße Filtration getrennt. Die erkaltete Lösung setzt bald lange, fast farblose Orcinkrystalle ab. Die Umwandlung derselben in Orcein wird dann durch Ammoniak an der Luft vorgenommen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die verschiedenen an sich ungefärbten Flechten, die mit Ammoniak an der Luft die violetten Farbstoffe der Orseille bilden, enthalten eine Reihe von eigentümlichen Flechtensäuren[4]). Dieselben lassen sich durch Alkalien spalten, als letzte Spaltungsprodukte entsteht dabei Orcin[5]). Orseille wird hauptsächlich zum Färben von Wolle und Seide benutzt, seltener zum Baumwolldruck. Es färbt Wolle und Seide direkt an in neutralen, schwach saurem oder schwach alkalischem kochenden Bade; je nach dem zur Verwendung gelangenden Präparate erhält man rein rote bis violette Farben, durch Zusatz von gelben, roten oder blauen Farbstoffen kann man beliebig nuancieren. Die Orseillefarben sind schön und voll, und egalisieren gut; doch sind sie nicht besonders lichtecht. Zum Beizen der Wolle wird mit Zinksalz und Weinstein oder mit Alaun ausgesotten.

Orcein.

Mol.-Gewicht 285,05.
Zusammensetzung: 58,94% C, 2,47% H, 4,91% N, 33,68% O.

$C_{14}H_7NO_6$ [6]).

Vorkommen: Als Hauptbestandteil der käuflichen Orseille[7]).

Bildung: Bei der Oxydation von Orcin mit Luft in Gegenwart von Ammoniak.

Darstellung: Zerriebenes ganz trocknes Orcin wird in einem Schälchen unter eine Glasglocke gestellt, worunter gleichzeitig sich ein Gefäß mit starker Ammoniaklösung befindet.

[1]) O. Hesse, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4693 [1904].

[2]) Czapek, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenkde. [2] **4**, 49 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 684.

[3]) De Luynes, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 72 [1865]. Weitere Darstellungsweisen s. Rupe, Natürliche Farbstoffe **1**, 144 [1900]. — Thillage, Polytechn. Centralbl. **1854**, 493. — Chaudois u. Martin, Polytechn. Centralbl. **1854**, 1326. — Bedford, D. R. P. 57 612 v. 24. Dezbr. 1889; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, Ref. 140 [1892]. — Helaine, Technolog. Dc. **1859**, 126. — Persoz, Rep. de Chimie appl. **1**, 189.

[4]) Flechtensäuren s. bei Flechtenstoffe.

[5]) Orcin s. unter Phenole.

[6]) Gerhard u. Laurent, Annales de Chim. et de Phys. [3] **24**, 315 [1848].

[7]) Robiquet, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **15**, 292 [1835]. — Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **23**, 145 [1838]. — Kane, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 25 [1841]. — Hurm, Schweiggers Journ. f. Chemie **59**, 313 [1853].

Man nimmt das Produkt fort, sobald es ganz braun geworden ist, läßt es etwas an der Luft stehen, löst es dann in Wasser unter Zufügen einiger Tropfen Ammoniak und fällt es aus der Lösung mit Essigsäure.

Aus käuflicher Orseille wird es durch Versetzen mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Auskochen des Rückstandes mit Weingeist, Wiedereindampfen zur Trockne, Waschen mit Wasser zuerst und dann mit Äther als ein karmoisinrotes Pulver erhalten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus reinem Orcin mit Ammoniak an der Luft entstehen zwei Farbstoffe[1]): 1. $C_{14}H_{13}NO_4$ $2\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3O = C_{14}H_{13}NO_4 + 3\,H_2O$ und 2. $C_{14}H_{12}N_2O_3$.

Bei zweimonatlichem Stehenlassen von krystallisiertem Orcin über Ammoniak haben sich 3 Farbstoffe[2]) gebildet:

1. Rotes Orcein $C_{28}H_{24}N_2O_7 (= 4\,C_7H_8O_2 + 2\,NH_3 + O_6 - 7\,H_2O)$. Schießt aus wässerigem Alkohol in mikroskopischen Kryställchen an und stellt ein braunes Pulver dar. Die Lösung in Alkohol ist carminrot und wird durch Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonate blauviolett. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure.

2. Gelber, krystallinischer Farbstoff, $C_{21}H_{19}NO_5 (= 3\,C_7H_8O_2 + NH_3 - 4\,H_2O)$. Löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Äther mit gelber Farbe. Braune Krystallmasse mit grünem Metallglanz.

3. Ein amorpher, in Alkohol unlöslicher, lackmusartiger Farbstoff.

Die Bildung dieser Körper erfolgt schon nach 3—4 Tagen, wenn man 100 T. krystallisiertes Orcin mit 27,3 T. wässerigem Ammoniak (von 23% NH_3) und 1197 T. Wasserstoffsuperoxyd von 3% stehen läßt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit etwas Säure versetzt, wobei Orcein ungelöst bleibt, während der Körper $C_{21}H_{19}NO_5$ in Lösung geht. Äther entzieht dem Orcein diese Verbindung vollständig.

Orcein gibt mit Kalk und Schwermetallen gefärbte, schwer lösliche Lacke. Es kann aber nicht als wirklicher Beizenfarbstoff[3]) betrachtet werden.

Persio oder Cudbeao ist ein Orseillepräparat, das nur in gelinder Wärme getrocknet, gemahlen und gebeutelt wird. Wird hauptsächlich aus Lecanoraarten bereitet.

Orseillecarmin oder Orseilleextrakt. Wird aus der teigförmigen Orseille durch wässerigen Auszug derselben und Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur bereitet. Hinsichtlich seiner Färbekraft wird angenommen, daß zwei Pfund Orseillepaste einem Pfund Extrakt entsprechen.

Echte Orseille[4]). Man rührt ein Teil käuflicher Orseille in einer Kufe mit dem zwanzigfachen Gewicht kochenden Wassers an. Der heißen Lösung wird ein Teil einer Lösung von zinnsaurem Ammoniak zugesetzt. Man rührt gut durch, bis die Flüssigkeit nur noch 60° warm ist und dekantiert. Der Niederschlag wird ausgepreßt und mit dem 10fachen Gewicht heißen Wassers zusammengebracht, dekantiert und die Flüssigkeit mit der ersten vereinigt. Der Niederschlag, der sich absetzt, ist die echte Orseille. Sie wird in der Seidenfärberei mit schwacher Salzsäure, in der Wollfärberei mit Weinsäure gelöst. Die Farben auf Seide sind echt, denn sie widerstehen einer Schönung mit Salzsäure von 1—4 Bé. Aus der Lösung können durch Zusatz von noch mehr zinnsaurem Ammoniak und einem Baryt- oder Magnesiasalze Lacke gefällt werden, die zum Drucken für Rosenrot dienen sollen.

Französischer Purpur[5]), Purpre française. Die Flechten werden kalt mit Ammoniak ausgezogen. Nachdem sie einige Minuten damit in Berührung waren, wird abgegossen und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird gesammelt und auf 5 Minuten in Ammoniak gelöst. Die Flüssigkeit wird in flachen Gefäßen der Luft ausgesetzt, sobald sie kirschrot geworden ist, erwärmt man auf 70—75° bis Purpurfarbe eintritt. Aus dieser Lösung wird durcq verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure der Farbstoff gefällt, der eigentliche französische Purpur. Die Farbe ist nicht ganz sattviolett. Zur Anwendung in der Färberei wird sie nur in Ammoniak gelöst. Die Färbungen sind ein sehr echtes, schönes Purpur (auf Wolle).

[1]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 247 [1874]; **8**, 1649 [1875].
[2]) Zulkowski u. Peters, Monatshefte f. Chemie **11**, 227 [1890].
[3]) Spence, Polytechn. Centralbl. **1859**, 411.
[4]) Helaine, Technolog. Dc. **1859**, 126.
[5]) Persoz, Rép. de Chimie appl. **1**, 189.

Lackmus (Tournesol, Litum).

Kommt in den Flechten der verschiedenen Lecanora-, Rocella- und Variolariaarten vor.

Unterwirft man diese Flechtenarten bei Gegenwart von Ammoniak einer längeren Gärung unter Zuhilfenahme von Pottasche, Kalk usw., so bildet sich der Farbstoff Lackmus.

Die gemahlenen Flechten werden mit kohlensaurem Ammoniak (früher mit gefaultem Harn). Pottasche und Kalk verrührt; es vollzieht sich dann eine Gärung. Die Farbe der Mischung wird zuerst violett, nach 2—3 Wochen blau, während dieser Zeit wird dann und wann eine neue Portion Ammoniak hinzugefügt, schließlich wird mit gemahlener Kreide und Gips durchgearbeitet, und die abgepreßte Masse, in Würfel geformt, an der Luft getrocknet.

Der Lackmusfarbstoff[1]) läßt sich direkt aus Orcin rein darstellen, wenn man dieses 4—5 Tage lang mit 1 T. Ammoniak, 5 T. Wasser und 25 T. Soda (krystallisierter) bei 60—80° digeriert. Aus der blauvioletten Lösung fällt Salzsäure den Farbstoff. Wenig in Wasser mit weinroter, in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich. Leicht löslich in Äther mit gelber, in Alkohol mit blauer Farbe. Unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Durch Ausziehen[2]) mit kaltem Alkohol ist aus dem Lackmus ein roter Farbstoff dargestellt, der sich indifferent gegen Säuren verhält. Wasser zog nur „Lackmusblau", mit einem anderen Körper gemengt, aus. Durch Verdunsten des wässerigen Extraktes und Behandeln des Rückstandes mit abs. Alkohol und etwas Essigsäure wird ein scharlachroter Farbstoff entfernt, der sich mit Ammoniak purpurrot färbt. Der reine, gegen Alkalien höchst empfindliche Lackmusfarbstoff bleibt jetzt als braunes Pulver zurück. Löslich in Wasser mit rötlich brauner Farbe; er wird durch die geringsten Mengen Alkalien oder Erden gebläut.

Der Lackmusfarbstoff ist in freiem Zustande rot, seine Salze sind blau. Wässerige Auszüge des Lackmus schimmeln rasch; in verschlossenen Flaschen aufbewahrt, entfärben sie sich, an der Luft werden sie wieder blau.

Leicht kenntlich sind die Farbstoffe an ihrem Absorptionsspektrum[3]). Man extrahiert dieselben nach dem Ansäuern mit Äther oder mit Fuselöl. Die gelbe Ätherlösung löscht die linke Seite des Spektrums aus bis $D\ ^1/_2\ E$, nach Zugabe eines Tropfens Ammoniak, der die Lösung blau färbt, wird ein Absorptionsstreifen gebildet, der, von D an intensiv ansetzend, allmählich nach E hin abnimmt. Schüttelt man mit Wasser, so wird der Farbstoff davon aufgenommen, und die blaue Flüssigkeit zeigt einen Absorptionsstreifen bei D. — Auf Zusatz von Säure wird die Lösung ziegelrot und zeigt dann ein ähnliches Spektrum wie Wein.

Außer als Indicator für Säuren und Alkalien findet Lackmus hin und wieder Anwendung zum Bläuen von Wäsche und zum Färben von Wein.

Ferner sind aus dem Lackmus noch isoliert[4]) worden: Erythrolein, Erythrolitmin, Azolitmin und Spaniolitmin, und zwar besteht die Hauptmasse aus den beiden letzteren gebunden an Kali, Kalk und Ammoniak.

Erythrolein. Lackmus wird mit kochendem Alkohol behandelt, dabei geht Erythrolein und Erythrolitmin in Lösung. Erythrolein stellt eine halbfeste rote Masse vor; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit roter, in Ammoniak mit purpurroter Farbe.

Erythrolitmin. Scheidet sich aus heißem Alkohol in weichen, dunkelroten, krystallinischen Körnern ab. Wenig löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol. Löslich in konz. Kalilauge mit blauer Farbe. Färbt sich mit Ammoniak blau.

Azolitmin. Es ist die wichtigste Verbindung des Lackmus. Es enthält Stickstoff. Unlöslich in Alkohol und Äther. Löslich in Wasser und gibt mit Ammoniak und Alkalien blaue Auflösungen. Dunkles rotbraunes, amorphes Pulver.

Spaniolitmin. Hellrot. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Wird durch Alkalien gebläut.

---

[1]) De Luynes, Jahresber. d. Chemie **1864**, 551.
[2]) Wartha, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 217 [1876].
[3]) Vogel, Praktische Spektralanalyse **1877**, 269.
[4]) Kane, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **39**, 25 [1841].

Zur Reihe des Isochinolins gehörender Farbstoff.

Berberin.

Mol.-Gewicht 335,13.
Zusammensetzung: 71,61% C, 5,11% H, 19,10% O, 4,20% N.

$$C_{20}H_{17}NO_4 + 6\ H_2O.$$

O CH₂ / O / CH / C / CH_3O N CH_2 / CH_3O CH CH_2 [1] / OH

Vorkommen: In der Wurzel des Sauerdorns, Berberis vulgaris[2]) und aquifolia, in Hydrastis canadensis, im Wood unpar. In der Wurzel von Coptis aceta und Coptis trifolia oder Malunira. In Caelolia polycarpa, in Berberis oetnensis[3]), in Toddalia aculeata[4]), in Evodia meliaefolia. In der Rinde von Xantoxylum clarra Herkulis[5]), im Xanthorriza aquifolia, in Argemone mexicana[6]).

Bestimmung:[7]) 1. Beim Fällen einer wässerigen Lösung von saurem Berberinsulfat mit überschüssigem Jodkalium wird ein farbloses Filtrat erhalten, indem für jedes Molekül Berberin 1 Mol. einer einbasischen Säure frei wird. Letztere wird durch Titration bestimmt.

$$C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4 + KJ = C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HJ + KHSO_4.$$

2. Berberin wird aus neutralen oder schwach sauren, sehr verdünnten, wässerigen Lösungen durch überschüssige Jodkaliumlösung quantitativ ausgefällt und läßt sich dadurch von fast allen das Alkaloid in der Pflanze begleitenden Körpern trennen. Das schwer lösliche Berberinhydrojodid kann quantitativ in das unlösliche Berberinaceton übergeführt werden. Titrimetrisch wird es bestimmt, indem salzsaures Berberin mit β-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium gefällt wird und das überschüssige Thiosulfonat mit $^1/_{100}$ n-Jodlösung zurücktitriert wird[8]).

Darstellung: Man kocht die Wurzel von Berberis vulgaris oder Hydrastis canadensis mit Wasser aus, konzentriert den Extrakt und fügt Alkohol hinzu, wodurch fremde Bestandteile niedergeschlagen werden. Der Alkohol wird mit $^1/_4$ Volumen Wasser vermischt, $^5/_6$ der Flüssigkeit werden abdestilliert, der Rückstand noch heiß mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und das gebildete Berberinsulfat mit frisch gefälltem Bleioxyd zerlegt. Eine heiße wässerige Lösung[9]) von reinem Berberinchlorhydrat wird mit Soda versetzt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene und getrocknete Berberin so lange aus 80 proz. Alkohol umkrystallisiert, bis rein gelbe Nadeln erhalten werden.

Physiologische Eigenschaften: Das salzsaure Berberin[10]) übt schon im $^1/_2$ proz. Zusatz eine wachstumhemmende und bactericide Kraft aus, und macht sich diese Einwirkung durch längeren Kontakt mit den Bakterien in immer stärkerem Maße geltend. Das Alkaloid hemmt die Bildung des Indols und der flüchtigen Fettsäuren, d. h. wichtiger Produktionen der Eiweiß-

[1]) Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. **97**, 305 1910; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1363.
[2]) Buchner u. Herberger, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **24**, 288 [1837]. — Fleitmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 160 [1846]. — J. Dyson Perrins, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. **2**, 176 [1862].
[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **71**, 1198 [1897].
[4]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **67**, 413 [1895].
[5]) Chevalier u. Pelletan, Journ. chim. méd. **2**, 314.
[6]) Schlotterbeck, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 238 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1171.
[7]) Gordin, Archiv d. Pharmazie **239**, 638 [1901]; **240**, 146 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 227, 822.
[8]) Tröge u. Linde, Archiv d. Pharmazie **238**, 6 [1887].
[9]) H. W. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **55**, 64 [1889]; vgl. auch Gaze, Beilsteins Handb. d. organ. Chemie **3**, 799 [1897].
[10]) Mosse u. Tautz, Chem. Centralbl. **1901**, II, 786.

fäulnis, ferner die Keimung und Entwicklung der Sporen von Mucor in 1 proz. Lösung, diejenige der Erbsen in 0,2 proz. Lösung; in 0,1 proz. Lösung keimen zwar die Erbsen, aber sie erreichen nur einen verhältnismäßig schwachen Grad von Entwicklung. Es hat eine die Assimilation der Pflanzen hemmende Kraft und beeinträchtigt das Wachstum. Eine 0,1 proz. Lösung scheint dagegen wenig Einfluß auf das Wachstum entwickelter Pflanzen auszuüben. Für Tiere (Kaninchen, Frösche, Hühner, Mäuse usw.) ist das Berberin als ein starkes Gift zu bezeichnen; es bewirkt starke Abmagerung und Erschlaffung, beeinflußt das Nervensystem, indem es eine Herabsetzung der Reflexerregbarkeit im allgemeinen und eine lokale Schädigung der Nerven hervorruft. Es ist ein Nierengift und erzeugt in kurzer Zeit eine akute hämorrhagische Nephritis; ferner ruft es Leukocytose hervor. Bei Fröschen konnte infolge der die Reflexerregbarkeit herabsetzenden Wirkung des Berberins eine Behinderung, ja sogar in einzelnen Fällen eine Aufhebung der Giftwirkung des Strychnins beobachtet werden. Weder bei den mit Berberin behandelten Tieren, noch nach Einspritzung von Wittschem Pepton wurde eine Zunahme des Gesamtumfanges der H_2O_2 zerlegenden Funktion des Blutes trotz der Zunahme der Leukocyten beobachtet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus Wasser krystallisiert enthält es 6 Mol. Krystallwasser, von denen 3 Mol. bei 100° fortgehen, beim Erwärmen auf 160° tritt vollständige Zersetzung ein. Aus Berberinsulfat mit Baryt abgeschiedenes und aus heißem Wasser umkrystallisiertes Berberin soll bei 100° alles Wasser verlieren und dann bei 145° schmelzen. Aus Chloroform krystallisiert die Base in triklinen Tafeln mit 1 Mol. Chloroform. Gelbe, glänzende Nadeln. Es zieht an feuchter Luft Kohlensäure an. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwieriger in kaltem Wasser und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Essigäther. Optisch inaktiv. Aus einer alkoholischen Lösung wird durch alkoholisches Kali ein amorpher, rötlichweißer Niederschlag gefällt. Bromwasser zu einer verdünnten Berberinlösung gefügt, erzeugt eine aus heißem Wasser in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung, die das Hydrobromid einer neuen Base vorstellt. Phenylhydrazin, Hydroxylamin, sowie die Phosphorchloride wirken nicht auf den Farbstoff ein. Chlorwasser erzeugt je nach der Konzentration der Berberinlösung hell bis tief braunrote Färbungen. Konz. Salpetersäure löst Berberin auf, aus der dunklen Lösung fällt Wasser eine zum Teil in Ammoniak lösliche gelbe Masse, beim Erwärmen aber wird unter Entwicklung roter Dämpfe eine gelbe Lösung erhalten, welche Berinsäure, Oxalsäure und andere Produkte enthält. Ferrocyankalium in alkalischer Lösung gibt einen gelben Niederschlag. Kocht man eine kleine Menge Berberin kurze Zeit mit konz. Jodwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser und versetzt mit Ammoniak, so entsteht eine intensiv schwarzviolette Färbung. Bei der Kalischmelze[1]) liefert es Berberinsäure und die Säure $C_9H_8O_5$, daneben Ammoniak, Wasserstoff und Isochinolin (?). Wird von Schwefelsäure und Zink zu Hydroberberin oxydiert. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Berberinsäure[2]) und etwas Cinchomerinsäure. Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat[3]) entstehen Berberilsäure, Anhydroberberilsäure, Berberal, Oxyberberin, Dioxyberberin, Berilsäure, Hemipinsäure, sowie Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid und Hydrastinsäure. Die Salze[4]) des Berberins sind meistens goldgelb gefärbt und in verdünnten Säuren weniger löslich als in Wasser.

Derivate: Berberinchlorhydrat $C_{20}H_{17}NO_4HCl$. Feine gelbe Nadeln. Spez. Gew. 1,397. Aus Acetonberberin, Alkohol und Chloroform (Gaze).

Platindoppelsalz $(C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

Goldsalz $C_{20}H_{17}NO_4HClAuCl_3$. Amorpher brauner Niederschlag; krystallisiert aus alkoholischer Salzsäure in kleinen Nadeln.

Perbromid $C_{20}H_{17}NO_4HBrBrO_4 + H_2O$. Rotbrauner Niederschlag, erhalten aus Berberinsulfat und überschüssigem Bromwasser.

Berberinsulfat $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot H_2SO_4$. Feine gelbe Krystalle, löslich in 100 T. Wasser bei 21°.

Verbindung mit Chloroform $C_{20}H_{17}NO_4CHCl_3$. Glänzende, trikline Tafeln. Schmelzp. gegen 179°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Verdünnte Säuren zerlegen nicht.

---

[1]) Hlasiwetz u. Gilm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 45 [1860]; **122**, 256 [1862]. — H. W. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **55**, 88 [1889].

[2]) Weidel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 410 [1879]. — Fleitmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 160 [1846].

[3]) H. W. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **57**, 1014 [1890].

[4]) Fleitmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **59**, 168 [1846]. — Perrins, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. II, 176 [1862]. — Henry, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 133 [1860].

Verbindung $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot 2\,CHCl_3$, Prismen, verliert bei 100° 1 Mol. $CHCl_3$.

Alkoholat[1]) $C_{17}H_{20}NO_4 \cdot C_2H_6O$. Gelb, krystallinisch. Wird durch Wasser zerlegt.

Verbindung mit Aceton[1]) $C_{20}H_{17}NO_4C_3H_6O$. Entsteht beim Versetzen einer heißen Lösung von 50 g Berberinsulfat mit 1 l Wasser und 500 g Aceton mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Gelbes Krystallpulver, verliert beim Kochen alles Aceton.

Methylberberinjodid[2]) $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot CH_3J$. Sehr feine Nadeln.

Äthylberberinjodid $C_{20}H_{17}NO_4C_2H_5J$. Aus Berberin, Äthyljodid und Alkohol bei 100°. Hellgelbe Nadeln, sehr wenig löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser.

Hydroberberin[3]) $C_{20}H_{21}NO_4$

O — CH_2
H —O
CH_3O CH_2 H H
CH_3O C
H · CH_2
H CH_2 N CH_2

In einem Kolben erhitzt man 6 T. Berberin, 100 T. Wasser, 10 T. Schwefelsäure, 20 T. Eisessig und genügend Zink, einige Streifen Platinblech zum Kochen. Sobald die Lösung (nach 1 bis 2 Stunden) nicht mehr heller wird, wird dieselbe filtriert, etwaige krystallinische Ausscheidungen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und alle Lösungen durch Kochsalz gefällt. Der abgepreßte Niederschlag wird in siedendem Alkohol gelöst und mit Ammoniak zersetzt. Das Hydroberberin wird aus Benzol umkrystallisiert. Kleine diamantglänzende Krystallkörner, oder längere, flache, monokline Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 161°. Optisch inaktiv. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Löst sich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Es ist racemisches Canadin (s. dieses). Wird von Oxydationsmitteln leicht in Berberin zurückverwandelt.

Methylhydroberberinjodid $C_{20}H_{21}NO_4CH_3J$. Aus Hydroberberin und Methyljodid bei 100°. Warzige und kleine, trimetrische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Schmelzp. 228—235°. Wird durch Kalilauge nicht verändert.

Äthylhydroberberinjodid $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J + H_2O$. Aus Hydroberberin und Äthyljodid bei 100°. Feine, lichtgelbe, rhombische Prismen. Schmelzp. 225—226°.

Berberinsäure $C_8H_8O_4 + H_2O$. Entsteht neben einer Säure $C_9H_8O_4$ beim Schmelzen von Berberin mit Kali[4]). Nadeln. Schmelzp. 165°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blaugrün und dann auf Zusatz von Ammoniumtartrat blutrot gefärbt. Bei der trocknen Destillation zerfällt sie in Homobrenzcatechin und Kohlensäure:

$$C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2.$$

Berberiniumhydroxyd[5]) $C_{20}H_{19}O_5N$

O — CH_2
H H —O
CH_3O C H
CH_3O—
N
H · CH_2
C CH_2
H OH
H

[1]) Gaze, Beilsteins Handb. d. organ. Chemie **3**, 800 [1897].
[2]) Bernheimer, Gazzetta chimica ital. **13**, 345 [1883].
[3]) Hlasiwetz u. Gilm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, Suppl. II, 191 [1862]. — Link, Archiv d. Pharmazie **230**, 734 [1892].
[4]) Hlasiwetz u. Gilm, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **115**, 45 [1860]; **122**, 256 [1862].
[5]) Gadamer, Chem.-Ztg. **1902**, 291. — Freund u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4673 [1904]. — Gaze, Archiv d. Pharmazie **228**, 603 [1890].

Versetzt man saures Berberinsulfat mit der theoretischen Menge Bariumhydroxyd, so erhält man eine intensiv dunkelbraunrote, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, in der das Berberiniumhydroxyd (G.) angenommen wird.

Berberinal[1]) $C_{20}H_{19}O_5N$

Entsteht beim Versetzen der braunroten Lösung der freien Berberinbase mit überschüssiger Natronlauge als hellgelb gefärbter Niederschlag. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp. 144°. Löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und wenig in Alkalien. Beim Erwärmen mit Wasser verwandelt es sich unter intensiver Gelbbraunfärbung in das Berberiniumoxyd. Hat die Eigenschaften eines Aldehydes. Mit 30 proz. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, gibt es Dihydroberberin und etwas Oxyberberin.

Dihydroberberin[2]) $C_{20}H_{21}O_5N$

Entsteht beim Erwärmen von Berberinal mit starker Natronlauge neben Oxyberberin. Schmelzp. 162—164°. Gelbe Krystalle (aus Äther). Es ist ein Alkohol mit der Gruppe CH_2OH. Leichter löslich als das Berberin. Löslich in verdünnten Säuren, aus denen es durch Ammoniak als äußerst fein verteilter, in Äther leicht löslicher Niederschlag abgeschieden wird. Die freie Base wird leicht, schon durch Luftsauerstoff, zu Berberin oxydiert.

Benzyldihydroberberin[3]) $C_{27}H_{25}NO_4$

[1]) W. H. Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **97**, 305 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1363. — Gadamer, Archiv d. Pharmazie **243**, 31 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 939.

[2]) Gadamer, Chem.-Ztg. **26**, 292, 385 [1902]; Archiv d. Pharmazie **243**, 12, 31, 43 [1905]; **246**, 89 [1908]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 939; **1908**, I, 1559. — Kuntze, Archiv d. Pharmazie **246**, 91 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1560.

[3]) Freund u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4673 [1904].

Dargestellt durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Berberinal. Das entstandene Produkt wird in Alkohol unter Zusatz von Eisessig heiß gelöst und krystallisiert beim Erkalten unter Hinzutropfen von starkem Ammoniak aus. Citronengelbe, rhombische Täfelchen. Schmelzp. 161—162°.

Methyldihydroberberin [1]) $C_{21}H_{21}NO_4$. Entsteht durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Berberinchlorhydrat. Schmelzp. 134—135°, gelbe Farbe.

Phenyldihydroberberin [1]) $C_{26}H_{23}NO_4$. Entsteht durch Einwirkung von Benzolmagnesiumbromid auf Berberinchlorhydrat. Bräunlichgelbe, glänzende, zugespitzte Täfelchen. Schmelzp. 195°.

α-Methyltetrahydroberberin [2]) $C_{21}H_{23}O_4N$

O — CH_2 — O; CH_3O; CH_3O—; CH_2; CH; N; CH_2; CH_3 · CH; CH_2

Entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von α-Methyldihydroberberin in 50 proz. Schwefelsäurelösung, das über das Chlorhydrat gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Tafeln. Schmelzp. 166—168° nach vorherigem Erweichen.

α-Methyltetrahydroberberinhydrochlorid [3]) $C_{21}H_{24}O_4 \cdot NCl$. Wird durch Lösen der Base in Alkohol und Fällen mit verdünnter Salzsäure dargestellt. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 264° nach vorhergehendem Erweichen. In heißem Wasser schwer, leichter in heißem Alkohol löslich. Ist physiologisch fast wirkungslos. Die Substanz wirkt wenig reizend, etwas die Sensibilität herabsetzend. Durch 3 stündiges Erhitzen mit Jod in Alkohol, oder besser, durch Oxydieren mit Brom in Essigsäure geht das Salz in das α-Methyldihydroberberin über.

α-Äthyldihydroberberin $C_{22}H_{23}O_4N$. Entsteht aus Berberinchlorhydrat und Äthylmagnesiumjodid durch mehrstündiges Erhitzen in ätherischer Lösung und Zersetzen des Produktes mit Wasser und Salzsäure. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp. 164—165°.

Jodhydrat $C_{22}H_{23}O_4NHJ$. Braungelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 223°.

α-Äthyldihydroberberinhydrochlorid [3]) zeigt ausgeprägte, lokal schädigende Eigenschaften, es verätzt die Cornea, tötet einzellige Lebewesen, bringt Muskeln zum Erstarren, lähmt weiße Blutkörperchen; in das Gefäßsystem injiziert, veranlaßt es Puls- und Atembeschleunigung, verursacht aber keine Blutdrucksteigerung durch Gefäßverengung.

α-Äthyltetrahydroberberin $C_{22}H_{25}O_4N$. Entsteht durch elektrolytische Reduktion von Äthyldihydroberberin aus Bleikathoden in eisgekühltem Alkohol + 30 proz. Schwefelsäure. Blättchen oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp. 151—152°. — **Chlorhydrat** $C_{22}H_{25}O_4N \cdot HCl$. Verfilzte Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Erweichen bei 220° und schmelzen bei 245° unter Zersetzung.

α-Äthylberberin [3]) Wird erhalten durch Oxydation der dihydrierten Base mit Jod oder Brom. Es bildet eine amorphe, dunkelbraune Masse. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther. — **Jodhydrat** $C_{22}H_{22}O_4NJ$. Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Färben sich bei 230° dunkel und zersetzen sich bei 248°.

α-Propyldihydroberberin $C_{23}H_{25}O_4N$. Entsteht aus Berberinchlorid und Propylmagnesiumbromid. Warzenförmig gruppierte, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 132°. — **Hydrojodid** $C_{23}H_{25}O_4NHJ$. Gelbe Blätter oder Warzen (aus Alkohol). Schmelzp. 207° nach vorhergehendem Erweichen.

---

[1]) Freund u. Beck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 4673 [1904]. — E. Merck, D. R. P. 179212 vom 10. Nov. 1904 u. 22. Nov. 1906; Chem. Centralbl. **1907**, I, 435.

[2]) Freund u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **38**, 2652 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 637.

[3]) Freund u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2604 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 341.

α-Propyltetrahydroberberin[1]) $C_{23}H_{27}O_4N$. Wird durch elektrolytische Reduktion der Dihydrobase hergestellt und bildet ein Gemisch der α- und der Pseudobase, die sich durch das Nitrat — allerdings nur schwierig — trennen lassen. Das Nitrat der Pseudobase ist in Alkohol etwas schwerer löslich.

α-Propyltetrahydroberberin[2]) $C_{23}H_{27}O_4N$. Flache, schwach grüngelb fluorescierende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp. 111—114°. — Nitrat in heißem, verdünnten Alkohol lösliche weiße Nadeln. Zersetzungsp. 203—212°. — Hydrochlorid, weiße Nadeln; in heißem, verdünnten Alkohol leicht löslich. Zersetzen sich zwischen 230 und 240°.

Pseudo-α-Propyltetrahydroberberin $C_{23}H_{27}O_4N$. Reine, weiße, flache Tafeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp. 177—179°. — Nitrat: kleine weiße, in heißem verdünntem Alkohol ziemlich schwer lösliche Warzen. Zersetzungsp. 200°. — Hydrochlorid. Rechteckige, in heißem, verdünnten Alkohol etwas schwerer lösliche Blättchen. Zersetzungsp. ca. 245°.

α-Propylberberin $C_{23}H_{23}O_4N$. 3,5 g Propyldihydroberberindihydrojodid werden in Eisessig gelöst und eine Eisessiglösung von 1,6 g hinzugefügt und 30 Minuten zum Sieden erhitzt und läßt dann umkrystallisieren. Die ausgeschiedene dunkle Masse wird mit schwefliger Säure gekocht und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. — **Jodhydrat** $C_{23}H_{24}O_4N$. Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Bräunen sich bei 230°, sintern bei 240° und zersetzen sich bei 246°.

Oxyberberin[3]) $C_{20}H_{19}O_6N$

```
                                 O    CH2
                                 |     |
                      H               —O
          CH3O        ·
            |         C             //H
           //          \\          //
  CH3O—  //              \
                          |
     H ·                  NH        CH2
        \\      /           \
          H           C:O   CH2
                      |
                      OH
```

Entsteht bei der Einwirkung von starker Natronlauge auf Berberinal (s. oben) und bei der Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat neben anderen Körpern. Glänzende, gelbe Tafeln. Schmelzp. 198—200°. Unlöslich in Wasser und Ligroin; schwer löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in kochendem Xylol, sehr leicht in heißem Eisessig. Die Lösung in Schwefelsäure (von 30%) wird auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure tiefbraun und dann intensiv violett.

Dioxyberberin[3]) $C_{20}H_{17}NO_6$

```
CH3O          CO · CH ————————————         O
     >C6H2 <    |                 C6H2 <     > CH2
CH3O          CO—N—CH2 · CH2                O
```

Das Rohprodukt wird aus Anilin umkrystallisiert. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in kochendem Anilin und Nitrobenzol. Löst sich in Vitriolöl; die violettrote Lösung wird beim Erwärmen olivengrün. Löst sich leicht in einer alkoholischen Lösung von Kali; beim Erkalten scheidet sich das Salz $C_{20}H_{18}NO_7K + 3\,H_2O$ (?) in orangefarbenen Nadeln aus. Beim Stehen des Salzes an der Luft wird Berberilsäure gebildet.

Berberal[4]) $C_{20}H_{17}NO_7$

```
CH3O          COH       CO————              O
     >C6H2 <                      > C6H2 <    > CH2
CH3O          CO—N—CH2—CH2                  O
```

[1]) Freund u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2604 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 341.

[2]) Freund u. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2613 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, II, 342.

[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **57**, 1087 [1890].

[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 81 [1889]; **57**, 1062 [1890].

Entsteht bei der Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat und ist in dem gelben Niederschlage enthalten, der in Essigsäure aufgenommen wird. Man verdunstet die essigsauren Filtrate und krystallisiert den Rückstand aus heißem Wasser um. Bildet sich, wenn man gleiche Molekularmengen von ω-Äthylpiperonylcarbonsäureanhydrid mit Pseudoopiansäure auf 180° erhitzt, wobei 1 Mol. H_2O austritt.

$$CH_2\langle{}^{O-}_{O-}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO-NH}\rangle + HOOC-C_6H_2(CHO)\langle{}^{OCH_3}_{O\cdot CH_3} =$$

$$CH_2\langle{}^{O-}_{O-}\rangle C_6H_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO-N}\rangle -CO-C_6H_2(CHO)\langle{}^{OCH_3}_{OCH_3} + H_2O =$$

Berberal

$$(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CH\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2}_{CO-O}\rangle \;\; {}^{}_{OC}\rangle C_6H_2\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2\text{ [1]}$$

Farblose Tafeln (aus Alkohol); krystallisiert aus Eisessig zuweilen in essigsäurehaltigen Prismen. Schmelzp. 148—150°. Die Lösungen der nicht ganz reinen Substanz zeigen prächtige Fluorescenz. Fast unlöslich in kaltem Benzol, schwer löslich in kochendem Wasser und kaltem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Pseudoopiansäure und ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Es reagiert mit Phenylhydrazin.

Isoberberal[2]) $C_{20}H_{17}NO_7$. Bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 210—215° von 1,8 g Opiansäure mit 1,6 g ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Glänzende Tafeln (aus Toluol). Schmelzp. 185°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Ligroin; die Lösungen fluorescieren wie die des Berberals.

Anhydroberberilsäure[3]) $C_{20}H_{17}NO_8$

$$\frac{CH_3O}{CH_3O}C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N-CH_2-CH_2-\overset{COOH}{C_6H_2}\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$$

Entsteht neben anderen Körpern beim Eingießen der heißen Lösung von 9 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser in eine auf 70° erwärmte und mit 1 g Kaliumcarbonat versetzte Lösung von 7 g salzsaurem Berberin in 500 ccm Wasser. Man löst den gefällten Braunstein durch Schwefeldioxyd und filtriert. Das Filtrat enthält Oxy- und Dioxyberberin (s. oben). Den gewaschenen Niederschlag schüttelt man mit verdünnter Sodalösung bei 40°, wodurch sich die Berberilsäure löst. Das ungelöst bleibende Anhydrid wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen in 4 T. kochender Essigsäure gelöst. Nach dem Erkalten und mehrtägigem Stehen krystallisiert das Anhydrid aus, während Berberal gelöst bleibt. Flache, glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp. 236—237°. Schwer löslich in Alkohol, Ligroin, Benzol und Aceton, leicht in heißem Eisessig. Löst sich unzersetzt in Soda bei 30—40°. Löst sich in Ammoniak oder Natron, dabei in Berberilsäure übergehend.

Berberilsäure[4]) $C_{20}H_{19}NO_9$

$$\frac{CH_3O}{CH_3O}C_6H_2\langle{}^{COOH}_{CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2}\;{}^{COOH}\rangle C_6H_2\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$$

Entsteht beim Erwärmen des Anhydrids (s. oben) mit verdünnter Kalilauge auf 30°. Körnig. Schmelzp. 177—182°, geht dabei in das Anhydrid über. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt

---

[1]) W. H. Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **97**, 305 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**. I, 1363 — Gadamer, Archiv d. Pharmazie **243**, 31 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 935.

[2]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **57**, 1081 [1890].

[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 78 [1889]; **57**, 1037 [1890].

[4]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **57**, 1048 [1890].

beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hemipinsäure und den Körper $C_{10}H_{11}O_4N$, daneben entsteht Berberilsäureanhydrid. Beim Erhitzen auf 250° entstehen ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid und Isovanillinsäure.

Berilsäure $C_{20}H_{15}NO_8$

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} \rangle C_6H_2 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} N - \overset{COOH}{CH} = CH \cdot C_6H_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} CH_2 \ (?)$$

Entsteht bei der Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat. Das Filtrat von Oxy- und Dioxyberberin (s. dieses) wird eingedampft und dieses 20mal mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand mit sodahaltigem Wasser erwärmt, wobei Hemipinsäureanhydrid ungelöst bleibt. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ω-Aminoäthylpiperonylsäureanhydrid aus und aus dem Filtrat davon wird Berilsäure durch Salzsäure gefällt. Glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp. 198—200° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in kochendem Eisessig.

Berberolin $C_{18}H_{13}NO_4$. Entsteht beim Kochen von Berberin mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid[1] $C_{10}H_9NO_3$

$$CH_2 \langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle C_6H_2 \langle \begin{matrix} CO - NH \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$$

Entsteht bei der Oxydation von Berberin mit Kaliumpermanganat neben Berilsäure (s. oben). Tafeln (aus Wasser). Schmelzp. 181—182°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol, äußerst leicht in Chloroform und Eisessig. Unlöslich in Ligroin und in kochender Kalilauge.

Pseudoopiansäure[2] $C_{10}H_{10}O_5$

$$\begin{matrix} & CHO & \\ CH_3-O- & \text{(Benzolring)} & -COOH \\ CH_3-O- & & \end{matrix}$$

Entsteht beim Kochen von Berberal mit überschüssiger Schwefelsäure (von 25%). Man verdunstet die filtrierte Lösung bis auf 1/4 ihres Volumens und schüttelt sie dann 20mal mit Äther aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand mit sehr verdünnter Sodalösung digeriert. Nach dem Filtrieren wird das alkalische Filtrat etwas eingeengt und mit Salzsäure gefällt. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 121—122°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. Wird von Natriumamalgam zum Pseudomekonin reduziert.

Berberonsäure[3] $C_8H_5NO_6 + 2\,H_2O$

$$\begin{matrix} & COOH & \\ COOH- & \text{(Pyridinring)} & \\ & & -COOH \\ & N & \end{matrix}$$

Sie ist identisch mit der 2, 4, 5-Pyridintricarbonsäure (s. diese). Berberin wird mit der 8—10fachen Menge konz. Salpetersäure übergossen, wobei es rasch in Lösung geht und die Temperatur auf 70—80° steigt, sodann wird noch so lange gekocht, bis die Farbe der Flüssigkeit licht weingelb geworden ist. Mittels ihres Kalksalzes wird sie abgeschieden und durch Salzsäure darauf in Freiheit gesetzt. Trikline Prismen. Wird bei 215° rot und schmilzt bei 235°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, namentlich auf Zusatz einiger Tropfen Säure. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Gibt mit Eisenvitriol eine blutrote Färbung.

[1] H. W. Perkin, Journ. Chem. Soc. **57**, 991 [1890].
[2] H. W. Perkin, Journ. Chem. Soc. **57**, 1064 [1890].
[3] Weidel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 410 [1889]. — Ahrens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2996 [1896].

Berberidinsäure[1]) $C_{16}H_{11}O_6N$

COOH
H —COOH
· H
CH_2 O— N
O— CH_2
· CH_2
H

Man erwärmt Berberin auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure (1 : 20) und dampft darauf ein und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Gelblichbraune, prismatische Krystalle. Schmelzp. 285° unter Zersetzung (schwärzen sich bei 235°). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und in kaltem Wasser. Löst sich in Natronlauge mit blutroter Farbe. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Hitze entsteht Berberonsäure und ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Die Salze sind leicht löslich, mit Ausnahme der Silbersalze.

Neutrales Silbersalz $Ag_2C_{16}H_9O_6N$. Aus der neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat. Gelbe Fällung. Schwärzt sich am Licht. Wurde nicht frei von dem sauren Salz erhalten.

Saures Silbersalz $AgC_{16}H_{10}O_6N$. Aus der wässerigen Lösung der Säure mit Silbernitrat. Gelbbraune Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter Entwicklung dicker, brauner Dämpfe.

Canadin $C_{20}H_{21}NO_4$. Kommt in sehr kleiner Menge vor in Hydrastis canadensis[2]). Die Wurzel wird mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Die gefällten Basen werden mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit etwas Salpetersäure versetzt. Das ausgeschiedene Nitrat wird mit Ammoniak zerlegt und die ausgeschiedenen Basen wiederholt so behandelt. Endlich stellt man das Sulfat dar und krystallisiert es wiederholt aus kaltem Wasser um. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 132,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol. Reagiert neutral. Geht durch Erhitzen mit Jod in alkoholischer Lösung in Berberin über. Stark linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -298,05°$ (0,2517 g gelöst in 24,9446 ccm Chloroform). Es ist identisch mit dem **l-Canadin,** das durch Spaltung des racemischen Canadins (Hydroberberin [s. dieses]) mittels o-Bromcamphersulfonsäure gewonnen wird.

δ-Canadin.[3]) Durch Spaltung des racemischen Canadins (Hydroberberins) mittels o-Bromcamphersulfonsäure neben l-Canadin (s. oben). Schmelzp. 139—140°. $[\alpha]_D^{20} = +297,43°$ (0,2537 g gelöst in 24,9446 ccm Chloroform).

Farbstoffe des Blauholzes.

Blauholz.

Der Baum Hämatoxylon campechianum liefert das Blauholz.

Es findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei[4]), und zwar wird der Farbstoff hauptsächlich für Schwarz bis Grau verwandt, für Blau nur zum Nuancieren in Verbindung mit anderen Farbstoffen. Die Baumwollfärberei[5]) beruht darauf, daß in Verbindung mit Eisenoxydsalzen oder Chromsäure schwarze Lacke erzeugt werden.

Die Eisenlacke sind aber unecht und wenig haltbar, Licht, Seifen, Alkalien und Säuren zerstören sie rasch; dennoch werden sie viel gebraucht (z. B. als Futterstoffe).

Viel haltbarer sind die Chromlacke.

In der Baumwolldruckerei werden nur Chromlacke verwandt, gelegentlich auch allerdings bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen.

[1]) Dobbie u. Lauder, Proc. Chem. Soc. **17**, 255 [1901]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 358.
[2]) Schmidt, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. **3**, 798 [1897].
[3]) Gadamer, Archiv d. Pharmazie **239**, 648 [1901]; Chem. Centralbl. **1902**, **I**, 265.
[4]) G. v. Georgiewicz, Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern **2**, 193 [1898].
[5]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe **1**, 121 [1900]. — v. Cochenhausen, Leipziger Monatsschrift f. Textilind. **1890**, 566, 607.

Zum Schwarzfärben der Wolle wird Blauholz noch sehr viel gebraucht. Sehr häufig werden die haltbaren Chromlacke in Verbindung mit einem Kupferoxydlack angewandt.

Eine besonders wichtige Anwendung erfährt das Blauholz zum Schwarzfärben der Seide, wobei ausschließlich Eisenlacke benutzt werden.

Bei der Färbung mit Blauholz werden auch Gewicht, Dicke, Länge, Glanz, Härte usw. der Faser beeinflußt, was speziell in der Seidenfärberei eine Rolle spielt. So wird z. B. bei Zinnphosphatgrund eine Gewichtszunahme[1]) von über 100% des Seideeigengewichts erreicht.

Blauholzextrakt findet auch Verwendung zur Bereitung von Fischen.

Das Blauholz wird nicht als Extrakt verwandt. Den färbenden Bestandteil im Blauholz bildet das Hämatoxylin und Hämatein.

Blauholzextrakt.

Darstellung: Altes Holz liefert mehr Extrakt als junges. Zur Darstellung des Extraktes wird das Holz zerkleinert, und zwar unterscheidet man: Hirnschnitt, Hobelspäne, Lange Mahlung und Pulver. Man unterscheidet drei Methoden[2]) der stets auf kontinuierlichem Wege mittels Dampfheizung erfolgten Extraktion.

1. Die Extraktion wird in geschlossenen Gefäßen unter 1—2 Atmosphären Druck vorgenommen (sog. amerikanische Methode). Man erhält die größte Ausbeute, aber die Lösungen enthalten neben den Farbstoffen allerlei andere, dem Holze entzogene, fremde Beimengungen, die beim Färben einen mehr oder minder schädlichen Einfluß ausüben.

2. Die Extraktion durch Kochen ohne Druck (französische Methode). Man erhält auf diese Weise einen guten, reinen Extrakt bei guter Ausbeute.

3. Extraktion vermittels Diffusion. Nach dieser Methode kann nur mit ganz großen Anlagen vorteilhaft gearbeitet werden. Die Ausbeute ist kleiner als bei 1 und 2; die erzielten Nuancen sind aber sehr rein.

Die Extraktlösungen werden dann im Vakuum konzentriert und kommen als Extrakte von verschiedener Konzentration in den Handel.

Bestimmung: Die Blauholzextrakte kommen selten rein in den Handel, sie sind meist mit Melasse, Kastanienholz usw. vermischt. Der Nachweis dieser Zusätze ist von Wichtigkeit. Einen guten Anhalt bietet hierzu die Menge der auf wasserfreie Substanz berechneten Asche. Besonders Melasse übt auf den Aschengehalt großen Einfluß aus.

Zum direkten Nachweis der Melasse[3]) behandelt man den zu untersuchenden Extrakt mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd, dadurch wird Hämatoxylin zu Hämatein oxydiert und als schwer löslicher Eisenlack gefällt; ebenso werden dadurch Gerbsäuren usw. ausgeschieden. Das Filtrat wird getrocknet und gewogen; es darf nicht mehr als 2—2,5% Trockensubstanz zurückbleiben, falls der Extrakt rein war.

Eine andere Probe besteht darin, daß man 20 g Holz vollständig auslaugt und dann trocknet, um so die gesammten im Holz befindlichen Extraktivstoffe bestimmen zu können. Eine colorimetrische Methode[4]) zur Gehaltsbestimmung scheint sich nicht bewährt zu haben.

Physiologische Eigenschaften: Blauholz wird wegen seines Gerbstoffgehaltes besonders bei Durchfällen als Abkochung oder in Form des Extraktes gegeben und selbst von Kindern gut vertragen. Dosis 0,5—1,5 mehrmals täglich, im Dekokt 5—15,0 : 150,0. Die Abkochung ist blutrot und färbt, eingenommen, den Harn rot.

Hämaformyl.[5]) Ein Kondensationsprodukt des Farbstoffes des Blauholzes mit Formaldehyd. Es wird äußerlich zur Wundbehandlung bei Hauterkrankungen usw., innerlich bei Magendarmkatarrh und Durchfällen der Haustiere angewandt.

Einwirkung von Formaldehyd auf Blauholzextrakt[6]). Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Blauholzextrakt in Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren bei einer

[1]) Heermann, Vortrag auf dem 7. internat. Kongreß f. angew. Chemie London 1909; Mitteilung d. Königl. Materialprüfungsamtes Gr.-Lichterfelde-West **27**, 228 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 1283.

[2]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe **1**, 107 [1900].

[3]) v. Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 877 [1904].

[4]) Maffat, Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse **1891**, 361. — v. Cochenhausen, Leipziger Monatsschr. f. Textilind. **1890**, 566. — Aglot, Zeitschr. f. angew. Chemie **11**, 186 [1898].

[5]) Chem. Centralbl. **1910**, I, 1164.

[6]) R. Lepetit, D. R. P. Nr. 155 630 v. 1. Juli 1903 u. 26. Okt. 1904; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1444.

Temperatur von 100—115°, auch unter Druck, erhält man ein leichtes, braunrotes, metallglänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien. Das Produkt soll verwandt werden als Darmadstringens und Jodoformersatz. Auf höhere Temperatur erhitzt, verliert es Formaldehyd.

Patente: Einwirkung von Alkalinitrit auf Blauholzextrakt[1]). Läßt man Alkalinitrit in der Kälte auf Blauholzextrakt einwirken, so erhält man ein in Wasser lösliches, vom Hämatein verschiedenes Produkt, welches auch beim Färben eine wesentlich verschiedene Nuance gibt.

Farbstoff aus Blauholzextrakt und Nitrosodimethylanilin[2]). Durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf eine wässerige Lösung des Blauholzextraktes entsteht ein neuer Farbstoff, der sich mit dunkelblaugrüner Farbe in Wasser löst und mit Eisen gebeizte Baumwolle direkt tiefschwarz färbt. Die Farbe schlägt durch Mineralsäuren nicht um, ist walk- und waschecht.

Sehr wahrscheinlich wird hier bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf den Gerbstoff des Blauholzextraktes ein Farbstoff nach der Art des Gallocyanins gebildet. Reines Hämatoxylin reagiert nicht mit Nitrosodimethylanilin[3]).

Hämatoxylin.

Mol.-Gewicht 302.

Zusammensetzung: 63,6% C, 4,6% H, 31,8% O.

$C_{16}H_{14}O_6 + 3\,H_2O$.

```
     OH                                                   OH
      | O                                                  | O
OH —/\/\CH2                                        OH —/\/\CH2
    |  |  |                       4)   oder            |  |  |               5)
     \/\/CH         /\—OH                               \/\/C(OH)\
        CH          |  |—OH                                CH      CH2
          \CH(OH)/\/                                        \/‾‾‾‾\/
                                                            |    |
                                                            OH   OH
```

[1]) R. Haak, D. R. P. Nr. 162 010 v. 1. Juli 1904 u. 8. Juli 1905; Chem. Centralbl. **1905**, II, 867; D. R. P. Nr. 162 726 v. 4. Jan. 1905 u. 13. Sept. 1905; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1604.

[2]) Dahl & Co., Barmen, D. R. P. Nr. 52 045 v. 9. Nov. 1889.

[3]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe **1**, 115 [1900].

[4]) v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1674 [1902]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **19**, 738 [1898]; **20**, 461 [1899]; **25**, 734 [1904]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 625, 936. — Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **22**, 207 [1901]; **23**, 165 [1902]; **25**, 871 [1904]; **27**, 743 [1906]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1105; **1903**, I, 587; **1904**, I, 38, 955; II, 1311; **1905**, II, 334; **1906**, I, 763; II, 1267; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 398, 3714 [1903]; **37**, 631 [1904]; **38**, 2166 [1905]; **39**, 265 [1906]. — Feuerstein u. v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1024 [1899]. — v. Kostanecki, Paul u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2475 [1901]. — v. Kostanecki u. Rost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2202 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 381. — Zerewetinow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2233 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 446. — v. Kostanecki, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. **3**, 4 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 520. — Bollina, v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1675 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1355.

[5]) Pfeiffer, Chem. Zeitschr. **3**, 380, 420 [1904]. — W. H. Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **95**, 381 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1572. — P. Engels, W. H. Perkin jun. u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1115 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 610; Proc. Chem. Soc. **24**, 148 [1908]. — W. H. Perkin jun. u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **22**, 160 [1906]; **23**, 291 [1907]; **24**, 54 [1908]; Journ. Chem. Soc. **91**, 1073 [1907]; **93**, 489—517 [1908]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 882; **1907**, II, 601; **1908**, I, 1698. — W. H. Perkin jun. u. Engels, Proc. Chem. Soc. **22**, 132 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 432. — Gilbody u. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **81**, 1040 [1902]; Proc. Chem. Soc. **15**, 27, 75, 241 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 750, 936; **1900**, I, 298; **1902**, II, 748. — W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **81**, 1008, 1057 [1902]; Proc. Chem. Soc. **17**, 257 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 354; **1902**, II, 746, 750. — W. H. Perkin jun. u. Yates, Journ. Chem. Soc. **81**, 235 [1902]; Proc. Chem. Soc. **16**, 107 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1293; **1902**, I, 816. — Gilbody, W. H. Perkin u. Yates, Journ. Chem. Soc. **79**, 1396 [1901]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 203.

Vorkommen: In dem Blauholze[1]), dem Holze des Baumes Hämatoxylon campechianum.

Darstellung: Das gepulverte Extrakt[2]) des Blauholzes (s. oben) wird mit Glaspulver oder Sand gemengt, um das lästige Zusammenkleben zu verhüten, und dann mit einem 5—6-fachen Gewicht Äther übergossen. So bleibt es mehrere Tage unter häufigem Umschütteln in einer verschließbaren Flasche stehen. Die filtrierte ätherische Lösung wird destilliert und der mit Wasser vermischte sirupdicke Rückstand der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen bilden sich Krystalle, die durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fließpapier gereinigt werden. Die Krystalle werden aus Wasser unter Zusatz von etwas saurem, schwefelsaurem Alkali[3]) umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Das Hämatoxylin hat einen intensiv süßholzartigen Geschmack. Über seine Wirkungen siehe bei Blauholzextrakt.

Almatein.[4]) Kondensationsprodukt von Hämatoxylin mit Formaldehyd $CH_2O_2 : (C_{16}H_{12}O_5)_2 : CH_2$. Findet therapeutische Verwendung. Sehr feines ziegelrotes Pulver von seidenartigem Glanz. Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in Äther und Chloroform; fast unlöslich in kaltem Wasser; wenig löslich in heißem Wasser; löslich in Alkohol, Essigäther, Essigsäure und Glycerin. In alkalischer Flüssigkeit löst es sich unter Bildung von Hämatein. Bei 110—120° spaltet es sich und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur vollständig.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, tetragonale Säulen (quadratische Kombination $\infty P \infty$, mit untergeordnetem $\infty P, P : P$ in den Endkanten[5]) $= 123° 25'$). Enthalten 3 Mol. Krystallwasser, das sie bei 120° verlieren. Beim langsamen Erkalten einer siedendheißen, gesättigten Lösung scheidet es sich in körnigen Krystallmassen des rhombischen Systems mit 1 Mol. Krystallwasser ab. Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung scheidet es sich gummiartig ab. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in heißem Wasser sowohl wie in Alkohol und Äther. Leichter noch als in Wasser ist es in Boraxlösung löslich, und zwar in der Wärme in dem Maße, daß die Lösung sirupös wird und die Substanz daraus durch Abdampfen nicht mehr erhalten werden kann. Solche Boraxhämatoxilinlösung zeigt ein eigentümliches physikalisches Verhalten[6]). Die Krystalle werden bei Luftabschluß am Lichte rot, ohne sich in ihrer Zusammensetzung zu ändern. Ist nicht sublimierbar. Hefe und Emulsin sind auf eine Hämatoxylinlösung bei 30° ohne Einfluß. Hämatoxylin dreht in Lösung das polarisierte Licht stark nach rechts; eine Lösung von 2,4% dreht im 20 cm-Rohr $+ 4°$; eine solche von 3,68% im 30 cm-Rohr $+ 11°$.

Säuren bewirken in kleiner Menge eine Gelbfärbung der Lösungen, während ein Überschuß eine Rosafärbung hervorruft. Konz. Salzsäure[7]) bewirkt auch nach tagelangem Kochen keine wesentliche Zersetzung.

Mit Basen verbindet es sich zu weißen Salzen, jedoch nur bei vollkommenem Ausschluß der Luft; sonst tritt sofort unter starker Färbung Oxydation ein. Schwierig sind — wegen der großen Neigung, Sauerstoff zu absorbieren — die Alkali- und Ammoniaksalze zu erhalten. Löst sich mit Purpurfarbe in Ammoniak, absorbiert an der Luft Sauerstoff und enthält dann Hämatein. Dieser Körper entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation des Hämatoxylins mit Salpetersäure; bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Eine Hämatoxylinlösung gibt mit einigen Salzen folgende Reaktionen:

Silber- und Goldsalze	werden reduziert
Zinnchlorür	rosenroter Niederschlag
Alaun	rosenrote Färbung
Eisenalaun	geringer, schwarzvioletter Niederschlag
Neutrales und basischessigsaures Blei . .	anfangs weißer, dann blau und durch Oxydation dunkel werdender Niederschlag
Fehlingsche Lösung	wird reduziert.

1) Chevreul, Annales de Chim. et de Phys. [2] **82**, 53, 126 [1810]. — O. L. Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 292 [1842]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 332 [1859].

2) O. L. Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 292 [1842]; Journ. f. prakt. Chemie **26**, 193 [1841]; **36**, 205 [1845]; **75**, 318 [1858]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 332 [1859]. — E. Erdmann u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 236 [1883].

3) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 333 [1859].

4) Astolfoni, Boll. di Chim. e di Farm. **47**, 368 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 901.

5) Rammelsberg, Die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie. 1857. S. 223; Jahresber. d. Chemie **1857**, 490.

6) Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 332 [1859].

7) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 372 [1885].

Bei der trocknen Destillation[1]) entstehen Pyrogallol und Resorcin. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wird Pyrogallol gebildet[2]). Ebenso entsteht Pyrogallol beim Schmelzen mit Ätzkali[3]). Natriumamalgam, sowie Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung[4]). Bei der Destillation über Zinkstaub ist ein Öl und ein krystallinischer Körper erhalten worden[5]).

Hämatoxylin reagiert mit Phosphorpentachlorid sehr lebhaft und wird dabei tiefgreifend zersetzt. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit Purpurfarbe (Hämatoxylin als Indicator bei der Alkalimetrie). Beim Kochen mit Kalilauge wird Ameisensäure[6]) gebildet. Mit Barytwasser entsteht ein weißer Niederschlag, der an der Luft bald dunkelblau und später braunrot wird. Mit Ammoniumvanadanat entsteht ein tiefschwarzblauer Niederschlag[7]). Mit Eisenoxydsalzen ein schwarzvioletter, mit Chromsäure ein schwarzer Niederschlag. Liefert keine Sulfonsäure.

Derivate: Tetramethylhämatoxylin $C_{20}H_{22}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(OCH_3)_4$. Entsteht, wenn man bei 100° getrocknetes Hämatoxylin[8]) (10 g) in heißem Methylalkohol löst und eine methylalkoholische Kalilaugelösung (10 g KOH enthaltend) und 25 g Dimethylsulfat hinzufügt. Nach beendeter Reaktion versetzt man noch einmal mit der gleichen Menge Kalilauge und Dimethylsulfat, kühlt ab und verdünnt mit 4 T. Wasser. Farblose Nadeln. Schmelzp. 142° (wasserfrei). Krystallisiert auch mit 2 Mol. Wasser, hat dann den Schmelzp. 65—70°. Bei der Oxydation mit Chromsäure[9]) entsteht neben Tetramethylhämatoxylin (s. unten) noch 2-Carboxy-5, 6-dimethoxyphenoxyessigsäure und m-Hemipinsäure. Bei der Oxydation in der Kälte mit Kaliumpermanganat[10]) entstehen m-Hemipinsäure, 2-Carboxy-5, 6-dimethoxyphenoxyessigsäure und Hämatoxylinsäure (s. unten).

Pentamethylhämatoxylin[11]) $C_{21}H_{24}O_6 = C_{16}H_9O(OCH_3)_5$. Entsteht bei 7—8stündigem Kochen des Tetramethyläthers, gelöst in festem Kali und wenig abs. Alkohol, mit Jodmethyl (1 Mol.). Kompakte, plattenförmige Krystalle. Schmelzp. 144—147°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetramethylhämatoxylon[12]) $C_{20}H_{20}O_7$

CH₃O O

CH₃O C — OCH₃

(OH)C (?)

OCH₃

CH · OH CH

Entsteht aus Hämatoxylintetramethyläther durch Oxydation mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure, oder Chromsäure in Eisessiglösung. In reinem Zustande völlig farblos. Schmelzpunkt 190—195° (unter Gasentwicklung). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer Toluol und Essigsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylin (s. unten).

---

[1]) R. Mayer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1392 [1880]. — Erdmann u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 234 [1883]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **16**, 917 [1895].

[2]) Perkin u. Yates, Journ. Chem. Soc. **81**, 235 [1902].

[3]) Reim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 332 [1872]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 234 [1883].

[4]) Reim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 329 [1872].

[5]) Reim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 330 [1872]. — Hegler, Moniteur scient. [4] **2**, 1266 [1870].

[6]) Erdmann u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 240 [1883]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **16**, 917, 918 [1895].

[7]) Wagner, Jahresber. f. Chemie **1877**, 1156.

[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 235, 1059 [1902]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **15**, 142 [1894]. — Schull u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3365 [1887]; **21**, 3009 [1888].

[9]) A. W. Gilbody u. W. H. Perkin jun., Chem. Centralbl. **1899**, I, 750.

[10]) Perkin u. Yates, Journ. Chem. Soc. **81**, 240 [1902].

[11]) Herzig, Monatshefte f. Chemie **15**, 142 [1894].

[12]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 235 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 750.

ψ-Tetramethylhämatoxylon[1] $C_{20}H_{20}O_7$. Auch als Isomeres oder Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons bezeichnet. Krystalle vom Schmelzp. 165—167°. Die Isomerisation vollzieht sich bei längerem Kochen des Tetramethylhämatoxylons mit Alkalien oder bei kurzer Einwirkung von starker Schwefelsäure.

Das Umwandlungsprodukt hat den Charakter einer Säure, löst sich in Alkalien, verestert sich mit Alkohol und Salzsäure. Das ganze Verhalten ist analog dem des ψ-Trimethylbrasilins (s. dieses).

ψ-Tetramethylhämatoxylonmethylester $C_{16}H_7O_2(OCH_3)_5$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 99—102°.

Anhydrotetramethylhämatoxylon[2] = Dehydrotetramethylhämatoxylin $C_{22}H_{20}O_7$

CH_3O O
CH_3O C OCH_3 (?)
C OCH_3
C·OH CH

Wird erhalten beim Kochen der Acetylverbindung mit methylalkoholischer Kalilauge. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 208—210°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und kaltem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Beim Zusatz von Brom zur Lösung in Chloroform entsteht unter Bromwasserstoffentwicklung eine braune Fällung. Bei vorsichtigem Erhitzen im Stickstoffstrom entsteht in kleiner Menge ein gelbes Sublimat, dann tritt Zersetzung ein.

Acetylanhydrotetramethylhämatoxylon[3] = **Acetyldehydrotetramethylhämatoxylin** $C_{22}H_{20}O_7 = C_{16}H_5O(OCH_3)_4 \cdot O \cdot C_2H_3O$. Dieses Produkt bildet sich bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf Tetramethylhämatoxylon. Farblose Prismen. Schmelzp. 190—192°.

Acetyltetramethylhämatoxylin[4] $C_{22}H_{24}O_7 = C_{16}H_9O(OCH_3)_4O \cdot C_2H_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 180°. Optisch aktiv, in Eisessig $[\alpha]_D = 152° 11' 54''$.

Pentaacetylhämatoxylin[5] $C_{26}H_{24}O_{11} = C_{16}H_9O_6(C_2H_3O)_5$. Entsteht aus Hämatoxylin und Acetylchlorid. Sehr feine, seideglänzende Nadeln, zu Krystallbüscheln vereinigt (aus Alkohol). Schmelzp. 165—166°. Zersetzt sich, im feuchten Zustande, rasch an der Luft.

Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylon[6] $C_{20}H_{21}O_{10}N$

CH_3O O
CH_3O CH_2 O_2N OCH_3 (?)
C(OH)··CH_2 OCH_3
CO—O

Entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tetramethylhämatoxylon (s. oben) neben 2-Carboxy-5, 6-dimethoxyphenoxyessigsäure. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 204—205° (unter Schwärzung und Gasentwicklung). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in verdünnter Sodalösung; löslich in Kalilauge mit violetter Farbe. Die Lösung in Kalilauge wird beim Stehen farblos und scheidet eine Fällung aus, die aus genau den gleichen Substanzen besteht, die auch aus Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon (s. dieses) bei gleicher Behandlung erhalten werden, nämlich: Nitrohomobrenzcatechindimethyläther vom Schmelzp. 118° und der Verbindung $C_{18}H_{20}O_8N_2$ vom Schmelzp. 205°. Ebenso entsteht dieselbe Verbindung $C_{24}H_{25}O_4N_5$ bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrohydroxydihydrotetramethylhämatoxylon.

---

[1] Herzig, Monatshefte f. Chemie **27**, 743 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1266.
[2] Perkin, Journ. Chem. Soc. **87**, 1057 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 750.
[3] Herzig, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 631 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 955. — Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1062 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 750.
[4] Herzig, Monatshefte f. Chemie **27**, 753 [1906].
[5] Reim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 331 [1871]. — Erdmann u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 234 [1883]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **16**, 906 [1896].
[6] Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1063 [1902].

Dinitrotetramethylhämatoxylon[1] $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$. Entsteht beim Erwärmen von 10 g Tetramethylhämatoxylon mit 50 ccm Eisessig + 25 ccm konz. Salpetersäure bis zur Lösung. Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 187—192° (unter Zersetzung). Scheidet sich aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_5OH ab.

Dibromhämatoxylin[2] $C_{16}H_{12}Br_2O_6$. Eine heiße Lösung von Hämatoxylin in Eisessig wird mit 4 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, versetzt. Es scheiden sich tiefrote, spießförmige Krystalle ab, die sich nicht ohne teilweisen Zerfall umkrystallisieren lassen. Zersetzen sich oberhalb 120°. In Wasser und in Kalilauge mit braunroter Farbe löslich.

Tetrabrompentaacetylhämatoxylin[3] $C_{26}H_{20}Br_4O_{11} = C_{16}H_5Br_4O_6(C_2H_3O)_5$. Wird dargestellt durch 3—4 stündiges Erhitzen von Hämatoxylin mit 2 Mol. Brom in Eisessiglösung im zugeschmolzenen Rohre bei 100—110°. Tiefrote Krystalle. Zersetzen sich oberhalb 180°, ohne zu schmelzen.

Monobromacetylhämatoxylin[4] $C_{26}H_{23}BrO_{11} = C_{16}H_8BrO_6(C_2H_3O)_5$. Wird erhalten, wenn man Pentaacetylhämatoxylin in Eisessiglösung in der Kälte mit 1 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, tropfenweise versetzt. Nach 1 stündigem Stehen wird das Bromderivat durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure gefällt. Wird aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, feine Nadeln. Schmelzp. 210°. Löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Hämatoxylin[3]: Beim Versetzen einer Lösung von Hämatoxylin in 2 Mol. Kalilauge mit salzsaurem Diazobenzol entsteht sofort ein gelbbrauner Niederschlag. Die Verbindung konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Die Reaktion verläuft nicht glatt[5], sie ist von Stickstoffentwicklung begleitet.

Hämatoxylinphthalein $C_{40}H_{30}O_{14}$. Entsteht beim Erhitzen von 2 Mol. Hämatoxylin mit 1 Mol. Phthalsäureanhydrid auf 150—170°[6]. Braune, gummiartige Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe.

Hämatoxylinsäure[7] $C_{20}H_{20}O_{10}$

CH_3O $O \cdot CH_2COOH$
CH_3O
CO COOH
CH_3O OCH_3

Entsteht durch Abbau des Hämatoxylintetramethyläthers (s. oben) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Farblose Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 180°. Sehr leicht löslich in heißem Eisessig und Methylalkohol, sehr wenig in Wasser und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichbrauner Farbe. Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Dihydrohämatoxylinsäure. Kupfersalz, mattgrün. Sehr wenig löslich.

Dihydrohämatoxylinsäurelacton[8] $C_{20}H_{20}O_9$

CH_3O $O \cdot CH_2COOH$
CH_3O
O
CH CO
CH_3O OCH_3

Entsteht aus Hämatoxylinsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam und darauffolgenden Ansäuern; die zunächst entstehende Dihydrohämatoxylinsäure wandelt sich sofort in

[1]) Herzig u. Pollak, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 399 [1903].
[2]) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 372 [1884]. — Reim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 329 [1871].
[3]) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 374 [1884].
[4]) Buchka, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 683 [1884].
[5]) Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe **1**, 115 [1900].
[6]) Letts, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1652 [1879].
[7]) Perkin, Proc. Chem. Soc. **16**, 107 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1294. — Perkin u. Yates, Journ. Chem. Soc. **81**, 243 [1902].
[8]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 235 [1902]; **93**, 515 [1908]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 816; **1908**, I, 1701.

ihr Lacton um. Farblose Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp. 192°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem, unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol. Mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle lachsfarben, beim Stehen entsteht eine rosafarbige Lösung, die sich beim Erwärmen intensiver färbt und beim Verdünnen mit Wasser eine weiße amorphe Fällung abscheidet. Silbersalz $AgC_{20}H_{19}O_9$. Weiß, amorph. Sehr wenig löslich in Wasser.

Nitroacetyl-β-anhydrotetramethylhämatoxylon[1] $C_{22}H_{19}O_9N$

CH_3O O $O \cdot CO \cdot CH_3$
CH_3O OCH_3
OCH_3
NO_2

Entsteht, wenn man 5 g Acetyl-β-anhydrotetramethylhämatoxylon in 100 ccm Eisessig und 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) unter Kühlung einträgt. Rotbraunes Krystallpulver. Schmelzp. 161° (unter Zersetzung). Bildet mit Schwefelsäure eine rote Lösung.

Nitroacetyl-α-anhydrotetramethylhämatoxylon[1] $C_{22}H_{19}O_9N$. Entsteht beim Eintragen von 10 g Acetyl-α-anhydrotetramethylhämatoxylon in 200 ccm Eisessig und 15 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) in 15 ccm Eisessig. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp. 215°. Leicht löslich in heißer Essigsäure und heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol. In Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe löslich, die durch Zusatz von Wasser braun wird.

Hämatein.

Mol.-Gewicht 300.
Zusammensetzung: 64,0% C, 4,0% H, 32,0% O.

$C_{16}H_{12}O_6$

OH
HO CH_2
C(OH)
C CH_2
OH O

Vorkommen: Im Blauholz, dem Baum von Haematoxylon campechianum. Es bildet den eigentlichen Farbstoff des Blauholzes.

Bildung: Es wird leicht erhalten durch Oxydation aus dem Hämatoxylin, da es zwei Wasserstoffatome weniger enthält. So bildet es sich beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzten, ätherischen Hämatoxylinlösung[2]. Aus einer ammoniakalischen Hämatoxylinlösung[3] scheidet sich an der Luft Hämateinammoniak ab, das durch Behandeln mit Essigsäure oder durch Erhitzen auf 130° sein Ammoniak verliert.

Darstellung: Durch eine ammoniakalische Lösung[4] von Blauholzextrakt in Wasser wird ein Luftstrom kürzere Zeit durchgeleitet. Es setzt sich zunächst ein dunkelpurpurroter Niederschlag der Ammoniakverbindung ab, er wird filtriert und in wässeriger Lösung längere Zeit mit Essigsäure erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Hämatein wird filtriert, mit heißer verdünnter Essigsäure 3—4 mal ausgezogen, worauf die Filtrate eingedampft werden.

---

[1] W. H. Perkin jun. u. Robinson, Journ. chem. Soc. **95**, 381 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1572.
[2] Reim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 331 [1871].
[3] O. L. Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 294 [1842].
[4] Hummel u. A. G. Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2337 [1882]; Journ. Chem. Soc. **41**, 368 [1882]. — Halberstadt u. v. Reis, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 611 [1881]. — O. L. Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 292 [1842]; Journ. f. prakt. Chemie **26**, 193 [1841]; **36**, 205 [1845]; **75**, 318 [1858]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 332 [1859]. — E. Erdmann u. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 236 [1883].

Es scheiden sich kleine Krystalle ab, die durch Waschen mit Essigsäure und zuletzt mit Wasser gereinigt werden.

1 g Hämatoxylin[1]) wird in 10 ccm destilliertem Wasser gelöst, eine heiße Lösung von 0,2 g Natriumjodat in 2 ccm Wasser zugefügt, nach dem Erkalten wird filtriert. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische, sehr dünne, rötlichbraune Tafeln mit prachtvollem, gelblichgrünen Metallglanz. Krystallisiert wasserfrei. In Wasser, obwohl Spuren von Hämatein dem Wasser schon eine rote Farbe verleihen — in 100 T. Wasser von 20° lösen sich 0,06 T. des Farbstoffes —, Alkohol, Äther und Essigsäure sehr schwer löslich; unlöslich in Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien, in Natronlauge mit hellroter bis schön purpurroter, in Ammoniak mit schön braunvioletter Farbe; Essigsäure fällt es daraus als rotbraune, voluminöse Masse. Aus konz. Salzsäure, in der es sich reichlich löst, scheidet es sich in kleinen, dunkelroten Nadeln aus; konz. Schwefelsäure löst es ebenfalls, durch Wasser wird ein schöner, aber wenig haltbarer Körper von mennigroter Farbe ausgefällt, er löst sich beim Kochen, wenn nicht zuviel Wasser zugesetzt war, wieder auf und krystallisiert beim Erkalten in Nadeln. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Isohämateinsulfat. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° Isohämateinchlorhydrin. Löst sich leicht in Alkalidisulfiten unter Bildung von farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Additionsprodukten, aus denen heiße Mineralsäuren Hämatein regenerieren. Auch durch Zink und Schwefelsäure, Zinnchlorür und Natron erfolgt Entfärbung, ohne daß Reduktion eintritt. Durch schweflige Säure wird Hämatein leicht und in großer Menge zu einer fast farblosen Flüssigkeit gelöst, doch findet auch hier keine Reduktion statt. Ebenso nicht durch Schwefelwasserstoff, der auch eine Hämateinlösung entfärbt. Von Salpetersäure wird es sofort zerstört. Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylderivat. Liefert beim Schmelzen mit Kali Pyrogallol[2]). Färbt Tonerdebeizen graublau bis schwarz. Gibt mit Bleiacetat einen bläulich violetten Niederschlag.

Derivate: Verbindung des Hämateins mit Ammoniak[3]) $C_{16}H_{12}O_6 \cdot 2\,NH_3$. Wird erhalten durch Eindunsten der ammoniakalischen Lösung von Hämatein im Exsiccator. Mikroskopisch kleine, durchsichtige, vierseitige Prismen, oder ein sehr hygroskopisches, schwarzviolettes Pulver mit grünlichem Schimmer. Löslich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe, in Alkohol mit braunroter Farbe. Die meisten Metallsalze erzeugen mit einer Lösung der Ammoniakverbindung Fällungen:

Kupfersulfat	blauviotetter Niederschlag
Zinnchlorür	violetter Niederschlag
Eisenalaun	schwarzer Niederschlag
Silbernitrat	wird reduziert.

Sehr leicht zersetzbar. Verliert fortwährend Ammoniak. Krystalle, die eine Stunde lang im Exsiccator gestanden haben, entsprechen der Formel $C_{16}H_{10}O_5 \cdot NH_3 + 4\,H_2O$.

Tetramethylhämatein[4]) $C_{20}H_{20}O_6$.

CH_3O O
CH_3O CH_2
$C(OCH_3)$
C CH_2
CH_3O O

80 g Hämatein werden in 400 ccm Wasser, 200 g Eis und 217 ccm 43proz. Kalilauge gelöst; unter Kühlung und Umschütteln werden dann 230 ccm Methylsulfat und portionsweise weitere 150 ccm Kalilauge hinzugegeben; nach dem Abfiltrieren des Produktes macht man das Filtrat essigsauer, sättigt mit Kochsalz und unterwirft das abgeschiedene Material noch einmal

[1]) P. Mayer, Chem. Centralbl. **1904**, I, 228.

[2]) v. Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 457 [1871].

[3]) O. L. Erdmann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 294 [1842]; Journ. f. prakt. Chemie **26**, 193 [1841]; **36**, 205 [1845]; **75**, 318 [1858]. — Hesse, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **109**, 337 [1859].

[4]) Engels, W. H. Perkin jun. u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **24**, 148 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1115—1162 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 612.

der Methylierung. Das erhaltene Gemisch von Tetramethylhämatein und Pentamethyldihydrohämateinol wird durch Ausziehen mit kochendem Essigester oder siedendem Petroläther zerlegt. Das Tetramethylhämatein bleibt ungelöst und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 210°. Leicht löslich in siedendem Alkohol oder Essigester; weniger löslich in kochendem Alkohol und Benzol; unlöslich in Petroläther. Die Lösung in Ameisensäure ist rot, doch konnte kein Salz isoliert werden. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge löst es sich unter Bildung von Tetramethyldihydrohämateinol, das beim Eingießen in kochende, verdünnte Essigsäure gefällt wird.

Tetramethyldihydrohämateinol $C_{20}H_{22}O_7$. Bildung aus Tetramethylhämatein siehe oben. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. 183°. Löslich in siedendem Alkohol, Essigester, Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Petroläther. Beim Erhitzen mit Essigsäure wird Tetramethylhämatein zurückgebildet.

Pentamethyldihydrohämateinol[1]) $C_{21}H_{24}O_7$

CH_3O O
CH_3O CH_2
$C(OCH_3)$
$C(OH)$ CH_2
CH_3O OCH_3

Darstellung siehe Tetramethylhämatein; es bleibt in dem Auszug mit siedendem Petroläther oder Essigester gelöst und wird später aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche, vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. 159—160°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigester, Chloroform; schwer löslich in Petroläther.

Isohämateinsulfat[2]) $C_{16}H_{11}O_5(HSO_4)$. Hämatein löst sich in konz. Schwefelsäure langsam zu einer dunkel rötlichbraunen Lösung auf, die beim Stehen glänzende, prismatische, gelbe Krystalle absetzt. Dieselbe Substanz erhält man, wenn man die schwefelsaure Hämateinlösung langsam unter Umrühren mit dem 4fachen Volumen heißen Eisessigs versetzt, wobei ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag entsteht.

Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol; etwas löslich in Eisessig und kaltem Ammoniak. Verliert beim Waschen mit Alkohol oder Wasser Schwefelsäure. Löst sich in Alkalien mit rötlich purpurner Farbe. Die alkalischen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft. Färbt mit Tonerde gebeizten Kattun mattrot bis rot, mit Eisen gebeizten schiefergrau an.

Basisches Isohämateinsulfat $(C_{16}H_{12}O_6)_2 \cdot C_{16}H_{11}O_5(HSO_4)$. Entsteht beim längeren Waschen des sauren Hämateinsulfates (s. oben) mit Wasser oder Alkohol. Dunkelorangerote, metallglänzende, mikroskopische Tafeln. Die Krystalle besitzen im auffallenden Lichte einen sehr schönen Metallglanz, im durchfallenden erscheinen sie als orangerote Tafeln. Durch Kochen mit Magnesiumcarbonat wird der Verbindung Schwefel entzogen unter Bildung einer Magnesiumverbindung, die noch etwas Schwefel enthält.

Isohämateinchlorhydrat[3]) $C_{16}H_{11}O_5Cl$. Hämatein wird einige Stunden lang mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,195 im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Die anfangs hochrote Farbe der Lösung wird allmählich schmutziggelb, und es befinden sich kleine Krystalle in derselben. Der Röhreninhalt wird eingedampft zur Trockne, der Rückstand in heißem Wasser aufgelöst und die filtrierte Lösung mit konz. Salzsäure gefällt. Kleine rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser mit orangeroter Farbe unter Abgabe von etwas Salzsäure; schwerer löslich in Alkohol. Löst sich in Schwefelsäure unter Bildung von Isohämateinsulfat.

Isohämateinbromhydrat $C_{16}H_{11}O_5Br$. Entsteht aus Hämatein mit konz. Bromwasserstoffsäure bei 100°. Dunkle, mikrokrystallinische Masse. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

[1]) Engels, W. H. Perkin jun. u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **24**, 148 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1115—1162 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 612.
[2]) Hummel u. A. G. Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2337 [1882].
[3]) Hummel u. A. G. Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2341 [1882].

Isohämatein[1]) $C_{16}H_{12}O_6$. Wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Isohämateinchlorhydrat mit Silberoxyd versetzt. Die Flüssigkeit wird konzentriert, zuletzt im Vakuum, und es bleibt eine amorphe Masse mit grünem Metallglanz zurück.

$$C_{16}H_{11}O_5Cl + AgOH = C_{16}H_{12}O_6 + AgCl.$$

Ist in Wasser löslicher als Hämatein. Löst sich in den verschiedenen Reagenzien folgendermaßen:

In Alkalien	rötlich violett
„ Soda	purpur
„ Ammoniak	mattrötlich purpur
„ Schwefelammonium	rötlich purpurner Niederschlag
„ Bleiacetat	rötlich purpurner Niederschlag

Die färbenden Eigenschaften des Isohämateins sind von denen des Hämateins sehr verschieden. Es liefert:

auf Eisenbeize	Schwarzbraun
„ Tonerde	Ziegelrot
„ Zinn	schmutziges Rot
„ Chrom	intensives Dunkelbraun

Erwärmt man eine 15proz. Paste[2]) von Isohämatein mit 5—10proz. Natriumbisulfit von 36° und etwas Natriumacetat, so erhält man ein vollständig lösliches und zum Zeugdruck sich gut eignendes Präparat. Auf Chrombeize unter Zusatz von etwas Calciumacetat entsteht damit eine tiefbraune Farbe, die beim Dämpfen nicht ins Weiße geht. Die Farbe durchdringt das Gewebe gut und ist beständig gegen Seife, Licht, Luft, Straßenschmutz usw. Die Echtheit des Isohämateins ist größer als die des Hämateins. Es kann mit allen Chromfarben gemischt werden, auch läßt es sich in der üblichen Weise ätzen.

β-Hämatein[3]) $C_{16}H_{12}O_6$. Entsteht beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung. Kleine braunrote Krystalle. Wenig löslich in Wasser mit braunroter Farbe. Die Lösung hinterläßt beim Eintrocknen grüne Lamellen des Hydrates $C_{16}H_{12}O_6 + 3\,H_2O$, das über Schwefelsäure $2\,H_2O$ verliert. In siedendem Wasser[4]) viel löslicher als Hämatein. Wird beim Kochen mit wässeriger, schwefliger Säure in Hämatoxylin verwandelt. Die Lösung in Schwefelsäure gibt mit Wasser keinen mennigroten Niederschlag wie Hämatein. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 216—219° schmelzendes Acetylderivat, das aus Alkohol in Nadeln krystallisiert.

Farbstoff des Rotholzes.

Rotholz.

Der Rotholzbaum gehört zur Familie der Leguminosen, Gattung Caesalpinia, und findet sich ziemlich verbreitet in den Tropen, in Ostindien, Süd- und Zentralamerika, den Antillen und Afrika. Man unterscheidet[5]):

1. Fernambuk- oder Fernambourholz (bois de Fernambore, bareil wood, echtes Brasilholz, von Caesalpinia crista und Caesalpinia brasiliensis. Das Holz ist sehr hart und fest, außen rot, auf frischem Schnitt hellgelb, aber sehr bald nachdunkelnd. Dieses Holz ist die geschätzteste Sorte.

2. Bahiarotholz oder Brasilienholz von Caesalpinia brasiliensis, harte viereckige, politurfähige Blöcke. Sie enthalten etwas weniger Farbstoffe als das Fernambukholz.

3. St. Marthaholz (Martenholz, bois du sang, peach wood) von Caesalpinia echinata. Lange, gefurchte Scheite, ca. 15—20 kg schwer, ungespalten, oft mit Splint und Rinde. Es nimmt den zweiten Rang unter den Rothölzern ein.

---

[1]) Hummel u. A. G. Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2573 [1882].
[2]) d'Adrian, Bulletin de la Soc. Ind. de Mulhouse **75**, 385 [1905]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 468.
[3]) Reim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 331 [1871].
[4]) E. Erdmann u. H. Schultz, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **216**, 239 [1883].
[5]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe **1**, 124 [1900].

4. Nikaraguaholz. Bildet armdicke, gewundene, gefurchte und berindete Stücke; es sind wahrscheinlich die Äste von Caesalpinia echinata.

5. Sapanholz (Sappan- oder Japanholz, bois du Japon, sapan wood), auch unechtes Rotholz genannt, stammt von Caesalpinia Sapan; es kommt in rindenfreien Knüppeln in den Handel, die von hartem, roten Holz sind und innen gelbes Mark oder auch einen leeren Kanal haben.

6. Limaholz. Bildet Stücke von 27—33 mm Durchmesser, die dem St. Marthaholz ähnlich sind. Mit Limaholz wird auch oft eine Varietät des Sapanholzes (Costarica — Rotholz) bezeichnet.

7. Brasilietteholz. Unter diesem Namen kommen geringe Rotholzsorten, die von einem der Gattung Balsamodendron zugehörigen Strauche stammen, in den Handel. Es wird auch Jamaika- oder Bahamaroholz genannt. Es bildet 5—6 cm dicke, rindenfreie, aber von einer weißlichen Schicht überdeckte Stücke.

Außer diesen Hölzern sind noch zu erwähnen das Californienholz, harte, knotig gewundene Stücke, die an der Luft sich noch dunkel färben; das Terrafirmaholz, ästige harte Knüppel, innen ist es goldgelb. Schließlich noch das Cambaholz (bois du cam, Cam wood); ein dunkel gelbrotes Holz, wahrscheinlich von Baphia nitida Afz. Es gibt mit Wasser einen gelbroten Aufguß, der durch Bleisalze orangerot gefärbt wird.

Das Rotholz findet nur noch sehr beschränkte Anwendung in der Färberei. Kein Rotholz gibt die gleiche Nuance wie das andere. Es wird verwandt in der Baumwollfärberei und -druckerei, sowie in der Wollfärberei. Die damit erzielten Farben sind unecht, vertragen Seifen nicht gut und werden durch Alkalien und Säuren verändert. Es wird deswegen immer mehr durch die künstlichen Farbstoffe verdrängt. In der Baumwollfärberei gibt Rotholz auf mit Gerbstoff und basischem Aluminiumsulfat behandelter Baumwolle matte, bläulichrote Farben; Zinnbeizen geben ein orangefarbiges Rot, mit Tonerde zusammen ein Scharlachrot (unter Zusatz eines gelben Farbstoffes). Eisenbeizen liefern violettgraue Nuancen, Mischungen mit Tonerdebeize und Zusatz von Blauholz dunkle Purpurfarben.

In der Baumwolldruckerei wird der Rotholzextrakt beim Türkischrotdruck zum Blenden (= Sichtbarmachen) der Tonerdebeizen verwandt, sowie in Mischungen zu Modefarben.

In der Wollfärberei gibt Rotholz mit Kaliumbichromatbeize violettgrüne bis bordeauxbraune Färbungen; Aluminiumsulfat (6 proz.) und Weinstein (5 proz.) liefern bläulichrote, durch Zusatz von 1—2 proz. Zinnchlorür und einem gelben Farbstoffe mehr ins Scharlachrote spielende Farben. Auf Zinnchlorürbeize, die ein lebhaftes Rot gibt, muß bei Gegenwart von viel Weinstein ausgefärbt werden.

Das Rotholz wird meist als Extrakt verwandt. Der Farbstoff des Rotholzes findet sich nicht fertig gebildet vor, sondern in Form einer wasserstoffreicheren Verbindung des Brasilins, die sich leicht zum eigentlichen Farbstoffe, dem Brasilein, oxydieren läßt.

Darstellung der Rotholzextrakte: Zur Darstellung des Extraktes wird das Holz zerkleinert; man unterscheidet drei Methoden[1]) (s. auch beim Blauholz):

1. Die Extraktion wird in geschlossenen Gefäßen unter 1—2 Atmosphären Druck vorgenommen (sog. amerikanische Methode). Man erhält die größte Ausbeute, aber die Lösungen enthalten neben dem Farbstoffe allerlei andere, dem Holze entzogene, fremde Beimengungen, die beim Färben einen schädlichen Einfluß ausüben.

2. Die Extraktion durch Kochen ohne Druck (französische Methode). Auf diese Art erhält man einen guten, reinen Extrakt bei befriedigender Ausbeute.

3. Die Extraktion vermittels Diffusion. Nach dieser Methode kann nur mit ganz großen Anlagen vorteilhaft gearbeitet werden. Die Ausbeute ist kleiner als bei 1 und 2; die damit erzielten Nuancen sind aber sehr rein.

Die Extraktlösungen werden zum Schluß im Vakuum konzentriert und kommen als Extrakte von verschiedener Konzentration in den Handel.

Brasilin.

Mol.-Gewicht 286.
Zusammensetzung: 67,1% C, 4,9% H, 28,0% O.

$$C_{16}H_{14}O_5.$$

[1]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe 1, 107 [1900].

```
        O                                                  O
OH—/\/\CH2                        1)   oder     OH—/\/\CH2           2)
   |  | |CH           /\—OH                        |  | |C(HO)\
   \/\/              |  |                          \/\/        \
      CH              \/—OH                          CH        CH2
        \                                              \      /
         CH·(OH)                                        /    \
                                                        \____/
                                                        |    |
                                                        OH   OH
```

Vorkommen: Im Rotholz (s. oben).

Darstellung: Zur Darstellung[3]) von Brasilin benutzt man vorteilhaft die dunkelbraunroten Krusten, welche sich beim Aufbewahren der technischen Brasilinholzextrakte in reichlicher Menge nach und nach absetzen. Sie werden mit verdünnter Salzsäure zerrieben und der gewaschene Rückstand mit Wasser, dem man 10—15% Alkohol zusetzt, ausgekocht. Aus dem Filtrat schießt das Brasilin in schönen gelblichen Krystallen aus, die aus stark verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinkstaub[4]) umkrystallisiert werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallisiert aus konz. Lösungen in klaren, bernsteingelben Krystallen; aus verdünnten in weißen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln. Die kompakten Krystalle[5]) enthalten Ischol, die nadelförmigen $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Krystallisiert aus abs. Alkohol in tafelförmigen Krystallen[6]), die kein Krystallwasser enthalten. Durch Erhitzen auf 130° werden alle Krystalle wasserfrei. Die Brasilinkrystalle färben sich am Lichte rot. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther; die Lösungen färben sich sehr rasch an der Luft. Reines Brasilin löst sich in sehr verdünnter Natronlauge mit prachtvoller Carminfarbe; durch Zinkstaub wird die Lösung farblos, wenn man sie in einem geschlossenen Gefäße auf dem Wasserbade erhitzt; sie absorbiert aber an der Luft sofort Sauerstoff und wird wieder intensiv carminrot gefärbt.

Die Färbung der alkalischen Brasilinlösung rührt von durch Luftoxydation gebildetem Brasilein her; die Lösung wird durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat vollkommen entfärbt und liefert nur beim Ansäuern Brasilin[7]).

---

[1]) v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1674 [1902]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **19**, 738 [1898]; **20**, 461 [1899]; **25**, 734 [1904]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 625, 936. — Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **22**, 207 [1901]; **23**, 165 [1902]; **25**, 871 [1904]; **27**, 743 [1906]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1105; **1903**, I, 587; **1904**, I, 38, 955; II, 1311; **1905**, II, 334; **1906**, I, 763; II, 1267; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 398, 3714 [1903]; **37**, 631 [1904]; **38**, 2166 [1905]; **39**, 265 [1906]. — Feuerstein u. v. Kostanecki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 1024 [1899]. — v. Kostanecki, Paul u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 2475 [1901]. — v. Kostanecki u. Rost, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 2202 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 381. — Zerewetinow, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 2233 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 446. — v. Kostanecki, Zeitschr. f. Farben- u. Textilind. **3**, 4 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, I, 520. — Bollina, v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1675 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1355.

[2]) Pfeiffer, Chem. Zeitschr. **3**, 380, 420 [1904]. — W. H. Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **95**, 381 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1572. — P. Engels, W. H. Perkin jun. u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1115 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 610; Proc. Chem. Soc. **24**, 148 [1908]. — W. H. Perkin jun. u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **22**, 160 [1906]; **23**, 291 [1907]; **24**, 54 [1908]; Journ. Chem. Soc. **91**, 1073 [1907]; **93**, 489—517 [1908]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 882; **1907**, II, 601; **1908**, I, 1698. — W. H. Perkin jun. u. Engels, Proc. Chem. Soc. **22**, 132 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 432. — Gilbody u. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **81**, 1040 [1902]; Proc. Chem. Soc. **15**, 27, 75, 241 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 750, 936; **1900**, I, 298; **1902**, II, 748. — W. H. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. **81**, 1008, 1057 [1902]; Proc. Chem. Soc. **17**, 257 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 354; **1902**, II, 746, 750. — W. H. Perkin jun. u. Yates, Journ. Chem. Soc. **81**, 235 [1902]; Proc. Chem. Soc. **16**, 107 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 1293; **1902**, I, 816. — Gilbody, W. H. Perkin u. Yates, Journ. Chem. Soc. **79**, 1396 [1901]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 203.

[3]) Bolley, Schweiz. polytechn. Zeitschr. **9**, 267 [1864]; Jahresber. d. Chemie **1864**, 545. — Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 446 [1873]. — Chevreul, Annales de Chim. et de Phys. [1] **66**, 225 [1807].

[4]) Liebermann u. Burg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1885 [1876].

[5]) Liebermann u. Burg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1883 [1876].

[6]) Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 529 [1894]. — Bolley, Schweiz. polytechn. Zeitschr. **9**, 267 [1864].

[7]) Herzig, Monatshefte f. Chemie **19**, 738 [1898].

Die Löslichkeit in Eisessig nimmt bei längerem Aufbewahren ab[1]). Wird von Hydroxylaminchlorhydrat unter Bildung von Ammoniak und anderen stickstoffhaltigen Produkten angegriffen.

Bei vorsichtiger Oxydation entsteht aus Brasilin Brasilein. Durch Behandeln einer ätherischen Brasilinlösung mit salpetriger Säure soll ein Farbstoff[2]) $C_{66}H_{51}O_{21}N$ entstehen, der aber wahrscheinlich nur unreines Brasilein vorstellt.

Brasilin liefert bei der trocknen Destillation neben Teer Resorein[3]). Bei der Einwirkung von schmelzendem Alkali wurde Resorcin[4]), Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure[5]), außerdem noch Protocatechusäure[6]) gefunden. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht nicht Pikrinsäure[7]), sondern Styphninsäure[8]) (Trinitroresorcin).

Brom wirkt in der Kälte substituierend. Beim Eintragen von Brom in eine siedende, essigsaure Lösung entstehen Bromderivate des Brasileins[9]). Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert es Isotrichlorglycerinsäure. Bei der Behandlung von Brasilin mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen konnten keine greifbaren Produkte[10]) erhalten werden. Beim Erhitzen[11]) mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,5 mehrere Stunden am Rückflußkühler entsteht Brasinol, $C_{16}H_{14}O_4$, ein dunkelbraunes, amorphes Pulver. Kocht man 2 g Brasilin mit $1^1/_2$—2 g Phosphor und 20 g höchst konz. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) während 3—4 Stunden bei 200°, so entsteht ein Öl[12]), das aus den Kohlenwasserstoffen C_9H_{16} (Siedep. 155—165°), $C_{10}H_{18}$ (Siedep. 170—175°) und $C_{11}H_{20}$ (Siedep. 180—185°) besteht. Jodmethyl mit 4 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Brasilin angewandt, gibt einen ziegelroten Körper, dessen Spektrum von dem des Brasilins sehr abweicht; wahrscheinlich liegt in dem Körper ein Methylbrasilin[13]) vor.

Mit salzsaurem Diazobenzol gibt Brasilinlösung einen stickstoffhaltigen Körper, der aber jedenfalls ein Gemenge mit unverändertem Brasilin[14]) vorstellt.

Oxydation des Brasilins[15]): 2,7 g Brasilin werden in 150 ccm Wasser und 10 ccm Natronlauge von 1,37 spez. Gew. gelöst; durch diese Lösung wird 36 Stunden lang ein mäßiger Luftstrom geleitet, bis die Farbe der Flüssigkeit ein ins Rötliche spielendes Braun vorstellt. Die braune Lösung wird mit Äther extrahiert und der Äther mit 50 ccm einer Natriumbicarbonatlösung (20 : 100) geschüttelt, wobei die dunkelbraune Farbe des Äthers in Lichtgelb umschlägt. Der Natriumbicarbonatlösung entzieht Äther nach dem Ansäuern β-Resorcylsäure $C_6H_3(OH)_2COOH$. Die ursprüngliche ätherische Lösung wird nach dem Filtrieren zum Teil abdestilliert, der Rest läßt nach dem Verdunsten feine, nadelförmige Krystalle zurück. — Hellbräunliche, flache, mikroskopische Nadeln von Demantglanz (aus Alkohol), Schmelzp. 271°. Leicht löslich in Alkalien, heißem Wasser und Alkohol. Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_9H_6O_4$; er besitzt zwei Hydroxylgruppen, eine neutrale Lösung des Natriumsalzes gibt mit Bleiacetat und Kupfersulfat Fällungen, ebenso mit Zinksalzen.

Derivate: Brasilinblei[4]) $C_{16}H_{12}O_5Pb + H_2O$. Eine kochende, wässerige Brasilinlösung gibt mit Bleizuckerlösung einen aus kleinen weißen Nadeln bestehenden Niederschlag von Brasilinblei. Färbt sich beim Filtrieren und Trocknen rosarot ohne Änderung seiner Zusammensetzung. Bei anhaltendem Trocknen bei 130° entweicht das Krystallwasser, wobei sich das Salz etwas zersetzt.

[1]) Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2306 [1902].
[2]) Benedikt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 100 [1875].
[3]) Kopp, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **6**, 446 [1873].
[4]) Liebermann u. Burg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1883 [1876].
[5]) Wiedemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 194 [1884]. — Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 582 [1884].
[6]) Herzig, Monatshefte f. Chemie **19**, 739 [1898].
[7]) Bolley, Schweiz. polytechn. Zeitschr. **9**, 267 [1864].
[8]) Reim, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **4**, 334 [1871].
[9]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3016 [1888].
[10]) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 375 [1884]. — Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 528 [1894].
[11]) Wiedemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 195 [1884].
[12]) Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 529 [1894].
[13]) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 375 [1884].
[14]) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 376 [1884].
[15]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3017 [1888]; **22**, 1559 [1889]; **25**, 19 [1892]; **27**, 528 [1894].

Brasilintrimethyläther[1]) $C_{19}H_{20}O_5 = C_{16}H_{11}O_2(OCH)_3$

O
CH_3O CH_2
$C(OH)$ [2])
CH CH_2

CH_3O CH_3O

143 g Brasilin[3]) werden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, dann wird eine methylalkoholische Lösung von 35 g Natrium und 250 g Methyljodid zugefügt und das Gemenge 50 Stunden auf 60—65° erhitzt unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt. Das Reaktionsprodukt wird in 6 l Wasser gegossen und die gebildete Fällung nach dem Filtrieren mit Äther extrahiert, bis alles Trimethylbrasilin gelöst ist. Der Trimethyläther[4]) entsteht auch in guter Ausbeute durch Methylieren von Brasilin mit einem Überschuß von Dimethylsulfat. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 139—140°. In konz. Schwefelsäure rotgelb mit grüner Fluorescenz löslich. Wird von Chromsäure in kaltem Eisessig zu Trimethylbrasilin[5]) oxydiert. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat[6]) entstehen außer Oxal-, Essig- und Ameisensäure die Brasilsäure $C_{12}H_{12}O_6$; die Brasilinsäure, die 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_6$, die m-Hemipinsäure, die 2-Carboxy-4, 5-dimethoxybenzoylameisensäure, die 2-Carboxy-4, 5-dimethoxyphenylessigsäure, eine zweibasische Säure $C_{11}H_{10}O_7$.

Acetyltrimethylbrasilin[7]) $C_{21}H_{22}O_6 = C_{16}H_{10}O(OCOCH_3)(OCH_3)_3$. Wird erhalten durch Acetylieren von Trimethylbrasilin mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Dicke Nadeln; Schmelzp. 174—176°. Optisch aktiv, in Eisessig $[\alpha]_D$ 125° 54′ 50″ und 128° 14′. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte entsteht Trimethylbrasilon.

Trimethylbrasilon[8]) **= 3, 2′3′-Trimethoxyrufindandiol** $C_{19}H_{18}O_6$

O CO
CH_3O CH CH_2 [9])
C(OH)

OCH_3

OCH_3

Wird erhalten, indem man Trimethylbrasilin oder dessen Acetylderivat mit kalter Chromsäure oxydiert. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 150—160°, wird bei 160—170° wieder fest und schmilzt sodann bei 196—198°, wobei unter Wasserabspaltung das α-Dehydroderivat entsteht. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig in der Kälte; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig beim Erwärmen. Unlöslich in kalten Alkalien. Die Verbindung hat

---

[1]) Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 375 [1884]. — Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 3365 [1887]; **21**, 3009 [1888]; **22**, 1547 [1889]; **23**, 1430 [1890]; **25**, 3670 [1892]; **27**, 527 [1894]. — Herzig, Monatshefte f. Chemie **14**, 56 [1893]; **15**, 135 [1894].

[2]) Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **93**, 489 [1908]; **95**, 381 [1909]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1698; **1909**, I, 1568.

[3]) Gilbody, Perkin u. Yates, Journ. Chem. Soc. **79**, 1403 [1901].

[4]) v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**. 1667 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1353.

[5]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1017 [1902]. — v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1667 [1902]. — Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **23**, 173 [1902].

[6]) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1011 [1902].

[7]) v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1669 [1902].

[8]) Perkin, Proc. Chem. Soc. **15**, 27 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 758. — v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1670 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1358. — Gilbody u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1019 [1902].

[9]) Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **93**. 489 [1908]; **95**, 381 [1909]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1698; **1909**, I, 1568.

Ketonnatur und gibt mit Hydroxylamin ein Oxim[1]). Kurzes Behandeln mit starker Schwefelsäure führt zu einem isomeren Körper, dem sog. „Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasilins", während längere Einwirkung der Säure unter Wasserabspaltung das Dehydroderivat liefert. Beim Erwärmen mit Alkalien geht das Trimethylbrasilin in das α-Dehydrotrimethylbrasilin = Anhydrotrimethylbrasilon über. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orange. Bei Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht Desoxytrimethylbrasilin; bei der Einwirkung von Salpetersäure Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon und Nitro-p-methoxysalicylsäure[2]). Geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ über. Durch Kali und Methyljodid erhält man α- und γ-Tetramethylanhydrobrasilon; durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Acetyltrimethylanhydrobrasilon.

ψ-Trimethylbrasilin[3]) $C_{19}H_{18}O_6$

O
CH_3O CH HOOC OCH_3
C · CH_2 OCH_3 [4])

Wird auch Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilins genannt. Es entsteht bei längerem Kochen von Trimethylbrasilin mit Alkalien oder bei kurzer Einwirkung von starker Schwefelsäure. Schmelzp. 170—173°. Beim Acetylieren entsteht das Dehydroderivat.

Trimethylanhydrobrasilon[5]) = **α-Trimethyldehydrobrasilin** = **3, 2′3′-Trimethoxyrufindinol** $C_{19}H_{16}O_5$

O C(OH)
CH_3O C CH [6])
C

OCH_3
OCH_3

Entsteht beim Erwärmen von Trimethylbrasilon mit Alkalien oder beim Erhitzen auf 200°. Man kocht 3 g α-Acetylanhydromethylbrasilon mit einer Lösung von 2 g Kalilauge in 50 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade[7]). Farblose Krystalle (aus Essigsäure). Schmelzp. 198°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Benzol oder Ligroin; unlöslich in Sodalösung und Ammoniak; löslich in heißer konz. Kalilauge. Oxydation in der Kälte mit Kaliumpermanganat liefert m-Hemipinsäure und Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure.

β-Trimethyldehydrobrasilin[8]) $C_{19}H_{16}O_5$. Wird erhalten beim Behandeln von Trimethylbrasilon mit Mineralsäuren. Schmelzp. 220°. Beim Methylieren geht es in das β-Tetramethyldehydrobrasilin = Tetramethoxybrasan über.

Desoxytrimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_4$

O
CH_3O CH · CH
CH CH [9])

CH_3O CH_3O

[1]) Herzig u. Pollak, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 398 [1903].
[2]) Bollina, v. Kostanecki u. Tambor, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1676 [1902]. — v. Kostanecki u. Paul, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2608 [1902]. — Gilbody u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1019 [1902].
[3]) Herzig, Monatshefte f. Chemie **25**, 871 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1313.
[4]) Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **95**, 381 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1569.
[5]) v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1672 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1353.
[6]) Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **95**, 381—407 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1569.
[7]) Gilbody u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1019 [1902].
[8]) Herzig, Monatshefte f. Chemie **23**, 177 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1105; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2198 [1903].
[9]) Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **23**, 291 [1907]; **24**, 54 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 489 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1700.

Entsteht aus Trimethylbrasilin und Phenylhydrazin beim Erhitzen in essigsaurer Lösung[1]). Krystalle (aus viel Alkohol). Schmelzp. ca. 173°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und heißem Benzol, ziemlich löslich in heißem Alkohol, aus dem es sich in farblosen Nadeln abscheidet. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die beim Erhitzen gelbe Fluorescenz annimmt. Durch konz. Salzsäure werden die Krystalle gelblichrot gefärbt und beim Erhitzen unter Zersetzung gelöst. Löslich in Salpetersäure mit Purpurfarbe, beim Verdünnen der Lösung entsteht eine purpurrote Fällung. Löst sich in Acetanhydrid unverändert mit rotbrauner Farbe. Wird durch Kaliumpermanganat leicht oxydiert.

α-Tetramethyldehydrobrasilin[2]) $C_{20}H_{18}O_5 = C_{16}H_6O(OCH_3)_4$. Entsteht aus dem α-Acetyltrimethyldehydrobrasilin durch Methylieren mit Jodmethyl und Alkali. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. 163—165°.

β-Tetramethyldehydrobrasilin[2]) **= 3, 6′, 7′ (1′ oder 4′)-Tetramethoxybrasan** $C_{20}H_{18}O_5 = C_{16}H_6O(OCH_3)_4$. Entsteht aus dem β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin durch Behandlung mittels Kali und Methyljodid. Entsteht auch durch Methylieren des Tetraoxybrasans[3]). Schmelzp. 156—159°. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit stark grüner Fluorescenz.

γ-Tetramethyldehydrobrasilin[4]) $C_{20}H_{18}O_5 = C_{16}H_6O(OCH_3)_4$. Entsteht aus Trimethylbrasilon durch Behandeln mit Jodmethyl und Kali neben der schwer löslichen α-Verbindung. Schmelzp. 130—135°. Leicht löslich in Alkohol.

Di-α-anhydrotrimethylbrasilon[5]) $C_{38}H_{30}O_4$

O OH OH O
CH_3O CH_3O
OCH_3 OCH_3
OCH_3 OCH_3

Entsteht, wenn man 5 g α-Anhydrotrimethylbrasilon, gelöst in 200 ccm siedendem Methylalkohol, 1/2 Stunde mit 10 g wasserfreiem Eisenchlorid erhitzt. Krystalle (aus viel Methyläthylketon). Sintert bei 215° und ist bei 225° unter geringer Zersetzung zu einer grünen Flüssigkeit geschmolzen. Bildet schwer lösliche Kalium- und Natriumverbindung; zeigt die Reaktion des β-Naphthols nicht intensiv. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelbbraun; liefert beim Digerieren das entsprechende β-Naphthylenoxyd, eine grüngraue Masse.

Di-α-anhydrotrimethylbrasilondiacetat[5]) $C_{42}H_{34}O_{12}$. Vierseitige Tafeln (aus Essigsäure). Beim Einbringen in ein erhitztes Bad schmelzen sie bei ca. 180°; beim langsamen Erhitzen sintert die Substanz bei 170—175° und schmilzt dann scharf bei 178°.

Nitroacetyl-α-anhydrotrimethylbrasilon[5]) $C_{21}H_{17}O_8N$. Entsteht beim Zusammenbringen von 10 g Acetyl-α-anhydrotrimethylbrasilon, gelöst in 150 ccm Essigsäure, und 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42), verdünnt mit 20 ccm Essigsäure, in der Kälte. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 235° unter Zersetzung; nach dem Dunkelwerden bei 222°. Löslich in Schwefelsäure mit Purpurfarbe, die beim Verdünnen in Braun übergeht.

Nitro-α-anhydrotrimethylbrasilon[5]) $C_{19}H_{15}O_7N$

O OH
CH_3O NO_2
OCH_3
OCH_3

Erhält man durch direkte Nitrierung oder besser durch Hydrolyse des Nitroacetyl-α-anhydrotrimethylbrasilon mit viel sehr verdünnter alkoholischer Kalilauge. Ziegelrote krystallinische

---

[1]) Gilbody u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1046 [1902].

[2]) Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **23**, 177 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1105; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2198 [1903].

[3]) Herzig u. Pollak, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2198 [1903].

[4]) Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **23**, 178 [1902]; Chem. Centralbl. **1902, I, 1105.**

[5]) Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **95**, 381 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, **I, 1571.**

Prismen (aus Essigsäure), sehr schwer löslich. Die Lösung in Alkali ist gelbrot, in Schwefelsäure purpurrot.

Nitro-α-anhydrotrimethylbrasilonmethyläther[1]) $C_{20}H_{17}O_7N$. Entsteht, wenn man 2,5 g α-Anhydrotrimethylbrasilinmethyläther in 25 ccm Essigsäure löst und 3 ccm Salpetersäure hinzufügt. Oder wenn man auf Nitro-α-anhydrotrimethylbrasilon Methylsulfat in Gegenwart von verdünntem, methylalkoholischen Kali einwirken läßt. Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp. 226°. Die Lösung in Schwefelsäure ist rötlich violett.

Nitroacetyl-β-anhydrotrimethylbrasilon[1]) $C_{21}H_{17}O_8N$

O O · $COCH_3$
CH_3O ... OCH_3
OCH_3
NO_2

Entsteht aus 5 g Acetyl-β-anhydrotrimethylbrasilon in 100 ccm Essigsäure durch Hinzufügen von 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,42) unter Kühlung. Mikroskopische, orange Fasern (aus Essigsäure). Sintert bei 246—250°; die Lösung in Schwefelsäure ist rot.

α-Acetylanhydrotrimethylbrasilon[2]) -(**α-Acetyltrimethyldehydrobrasilin**) $C_{21}H_{18}O_6 = C_{16}H_6O(OCH_3)_3O \cdot CO \cdot CH_3$. Entsteht aus Trimethylbrasilon durch siedendes Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp. 176°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln in der Kälte. In konz. Schwefelsäure löslich mit orange Farbe. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_5$.

β-Acetylanhydrotrimethylbrasilon[3]) $C_{21}H_{18}O_6 = C_{16}H_6O(OCH_3)_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Trimethylbrasilon wird in Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und nach dem Eingießen in Wasser mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. 183—185°. Schwer löslich in Alkohol.

Monobrombrasilin[4]) $C_{16}H_{13}O_5Br$. Wird erhalten durch Verseifen des Tetracetylbrombrasilin mittels Barytwasser. Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Blaßrote, glänzende Blättchen, bei 100° anscheinend Krystallwasser verlierend.

Monobromtetraacethybrasilin[5]) $C_{24}H_{21}BrO_9 = C_{16}H_9OBr(OC_2H_3O)_4$. Acetylbrasilin wird in kalter, essigsaurer Lösung tropfenweise mit 1 Mol. Brom versetzt. Feine, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 203—204°.

Dibrombrasilin[6]) $C_{16}H_{12}O_5Br_2 + 2\,H_2O$. Man läßt auf 1 Mol. in Eisessig gelösten Brasilins 3 Mol. Brom während mehrerer Tage einwirken. Tribrombrasilin krystallisiert aus, während aus den Mutterlaugen nach Zusatz von schwefliger Säure das Dibromderivat ausfällt. Weiße Blättchen (aus Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure). Sintern bei 150° und schmelzen unter Entlassung des Krystallwassers zwischen 170 und 180° zu einer klaren, rubinroten Masse.

Dibromtetraacetylbrasilin[7]) $C_{24}H_{20}Br_2O_9 + 2\,H_2O = C_{16}H_8OBr_2(OC_2H_3O)_4 + 2\,H_2O$. Aus Dibrombrasilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Schmelzp. 185°. Schwer löslich in Alkohol.

Tribromtetraacetylbrasilin[4]) $C_{24}H_{19}Br_3O_9 = C_{16}H_3OBr_3(OC_2H_3O)_4$. Entsteht bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Acetylbrasilin oder aus Tribrombrasilin durch längeres Acetylieren. Kleine, leicht oxydierbare Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 145—147°.

Tribrombrasilin[7]) $C_{16}H_{11}Br_3O_5$. Man läßt auf 1 Mol. Brasilin in Eisessiglösung 3 Mol. Brom eine Stunde lang einwirken und behandelt die nach dem Eingießen in Wasser ausgefallenen, orangeroten Flocken mit schwefliger Säure bei Wasserbadtemperatur. Krystalle

[1]) Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **95**, 381—407 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I. 1571.

[2]) Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **23**, 175 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1106. — Gilbody u. Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1045 [1902]. — v. Kostanecki u. Lampe, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1672 [1902].

[3]) Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **25**, 881 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1311.

[4]) Buchka u. Erck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1140 [1885].

[5]) Buchka u. Erck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 685 [1884].

[6]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1550 [1890]. — Liebermann u. Burg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1886 [1876].

[7]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1552 [1889].

(aus Alkohol). Bräunen sich, ohne zu schmelzen, bei 197—200°. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Dibrombrasilintrimethyläther [1]) $C_{16}H_9Br_2O_2(OCH_3)_3$ (?) oder **Dibrombrasilintetramethyläther** $C_{16}H_8Br_2O(OCH_3)_4$ (?). Auf eine 20 proz. Lösung von Trimethyläther in Alkohol läßt man 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur eine 10 proz. Eisessig-Bromlösung einwirken. Gelbes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Schmelzp. 215°.

Monobrombrasilintrimethyläther-dibromid $C_{16}H_8BrO(OCH_3)_3Br_2$ (?) oder **Dibrombrasilintrimethyläther-dibromid** $C_{16}H_7Br_2O(OCH_3)_3Br_2$ (?). Eine durch Eiswasser [2]) kalt gehaltene 20 proz. Trimethyläther- und eine 10 proz. Bromlösung, beide in Eisessig, werden vermischt und darauf bis zum Sieden erhitzt. Man läßt erkalten, filtriert, bevor Tetrabromid sich ausscheidet, wäscht mit Eisessig und Äther. Lebhaft, scharlachrot gefärbte Krystalle.

Tribrombrasilintrimethyläther [3]) $C_{19}H_{17}Br_3O_5 = C_{16}H_8O_2Br_3(OCH_3)_3$. Durch Methylieren von Tribrombrasilin dargestellt. Sintert bei 100—105°. Schmelzp. 109—112°.

Monoacetylderivat des Trimethyläthers $C_{16}H_7OBr_3(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$. Schmelzp. 179 bis 180°.

Monobromtetramethylbrasilin [4]) $C_{20}H_{21}BrO_5 = C_{16}H_9OBr(OCH_3)_4$. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Tetramethylbrasilin in Äther mit 1 Mol. Brom und Ausfällen mit Wasser. Lange, schneeweiße Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 180—181°.

Tetrabromtrimethylbrasilin $C_{16}H_6O_2Br_4(OCH_3)_3$ (?). Wird erhalten beim Bromieren in ätherischer oder Eisessiglösung mit 2—3 Mol. Brom. Krystallisiert beim Stehen aus. Rotbraune, seideglänzende Krystalle. Scheint addiertes Brom zu enthalten, ist also vielleicht als Dibromtrimethylbrasilindibromid (?) aufzufassen.

Tetrabrombrasilin [5]) $C_{16}H_{10}Br_4O_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Brasilin. Blaßrote, feine Nadeln (aus Alkohol).

Tetraacetyltetrabrombrasilin $C_{24}H_{18}Br_4O_9 = C_{16}H_6Br_4O(OC_2H_3O)_4$. Entsteht aus Tetrabrombrasilin mit Acetylchlorid und Natriumacetat. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. 220—222°.

Tetraacetylbrasilin [6]) $C_{24}H_{22}O_9 = C_{16}H_{10}O(OC_2H_3O)_4$. Entsteht aus Brasilin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 130°. Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 149—151°.

Triacetylbrasilin [7]) $C_{22}H_{20}O_8 = C_{16}H_{11}O_2(OC_2H_3O)_3$. Entsteht beim Kochen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler während 5—10 Minuten. Feine, farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 105—106°.

Brasilein.

Mol.-Gewicht 284.

Zusammensetzung: 67,6% C, 4,2% H, 28,2% O.

$$C_{16}H_{12}O_5$$

O; HO; CH_2; C(OH); C; CH_2; HO; O [8])

[1]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1431 [1890].

[2]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1432 [1890].

[3]) Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 527 [1894].

[4]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 3014 [1888].

[5]) Buchka u. Erck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1141 [1885].

[6]) Liebermann u. Burg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1886 [1876]. — Buchka u. Erck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1139 [1885].

[7]) Buchka u. Erck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1139 [1885].

[8]) Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **93**, 489 [1908]; Proc. Chem. Soc. **23**, 291 [1907]; **24**, 54 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1698. — Engels, Perkin u. Robinson, Journ. Chem. Soc. **93**, 1115 [1908]; Proc. Chem. Soc. **24**, 148 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 610.

Vorkommen: Im Rotholz (s. oben) in Form einer wasserreicheren Verbindung aus Brasilin, das sich leicht zu Brasilein oxydieren läßt.

Bildung: Aus einer alkalischen Brasilinlösung[1]), die an der Luft prachtvoll kirschrot wird, wird nach 24—48stündigem Stehen durch Säurezusatz der Farbstoff als rotviolette, amorphe, goldglänzende Masse gefällt.

Bildet sich ferner durch Versetzen einer heißen wässerigen Brasilinlösung[2]) (3 T. Brasilin auf 300 T. Wasser) mit alkoholischer Jodlösung (2 T. Jod, 20 T. Sprit). Beim Stehen[3]) einer mit 1 Mol. pulverförmigem Kaliumnitrit versetzten, durch Eiswasser gekühlten, etwa 30 proz. Brasilineisessiglösung.

Darstellung: Die ammoniakalische[4]) Brasilinlösung wird durch Durchleiten eines Luftstromes oxydiert. Zunächst setzt sich ein dunkelpurpurroter Niederschlag der Ammoniakverbindung ab, sie wird abfiltriert und in wässeriger Lösung mit Essigsäure längere Zeit erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Brasilein wird filtriert, mit heißer verdünnter Essigsäure drei bis viermal ausgezogen, worauf die Filtrate eingedampft werden. Es scheiden sich kleine Krystalle ab, die durch Waschen mit Essigsäure und zuletzt mit Wasser gereinigt werden. Man verdünnt die Lösung von 10 g Brasilin[5]) in möglichst wenig Alkohol mit 400 g Äther, gibt 5 g konz. Salpetersäure hinzu, läßt $1^1/_2$ Tag stehen, destilliert dann $^2/_3$ des Äthers ab und läßt den Rest an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser und dann mit siedendem Alkohol gewaschen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische, dünne, rötlichbraune, rhombische Tafeln mit grauem Metallglanz. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. Die Lösung ist hellrosa gefärbt und besitzt eine orange Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit hochroter Farbe, die an der Luft langsam braun wird. Löst sich in kalter Schwefelsäure unter Bildung von Isobrasileindisulfat. Mit Salzsäure entsteht bei 100° Isobrasileinchlorhydrin. Bei der Reduktion[6]) mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme entstehen Verbindungen, die den Charakter von Leukokörpern haben. Mit Zinkstaub und Natronlauge in der Kälte bilden sich Substanzen von süßem Geschmack, welche die Brasilinreaktion geben. Färbt Tonerdebeizen rot, Eisenbeizen grauviolett.

Brasileinsalze: Brasileinsulfat (?)[7]) $C_{16}H_{12}O_5 + H_2SO_4$. Entsteht beim Spalten der Triacetylverbindung in Eisessiglösung mit Schwefelsäure.

Brasileinchlorhydrat[8]) $C_{16}H_{12}O_5 + HCl$. Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Brasileinlösung. Rote Krystalle.

Tonerdelack.[9]) Man leitet durch eine nicht zu verdünnte, alkalisch gemachte Brasileinlösung, der man $^1/_2$ Mol. Alaun auf 1 Mol. Brasilin zusetzt, eine Viertelstunde lang Luft; nach dem Ansäuern fällt das Salz als rotbraunes Pulver oder als Krystallbrei aus.

Ähnlich lassen sich Chrom- und Zinnlack gewinnen.

Eisenoxydsalz[9]) $(C_{16}H_{11}O_5)FeO_2$. Man fügt zu einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Brasilin auf 1 Mol. ungefähr $^1/_2$ Mol. Eisenoxydsalz und leitet Luft durch. Es entsteht ohne Ansäuern ein violettschwarzer Mikrokrystallbrei. Nach dem Waschen mit heißem Wasser und Sprit und Trocknen bei 160° im Kohlensäurestrom besitzt das Salz annähernd die obige Formel. Bloßes Aufkochen der wässerigen Brasilinlösung mit Kupfer- oder Quecksilberchloridlösung führt nach dem Erkalten zur Ausscheidung von Brasilein als violettes, krystallinisches Pulver oder mattglänzende Flitter.

Derivate: Brasileindioxim[10]) $C_{16}H_{14}O_5N_2 = C_{16}H_{12}O_3 \cdot (NOH)_2$. Brasilein wird in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydroxylamin und einigen Tropfen konz. Salzsäure 3—4 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wird filtriert, das Filtrat mit Koch-

---

[1]) Liebermann u. Burg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1886 [1876].

[2]) Liebermann u. Burg, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 1886 [1876]. — Benedikt, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **178**, 101 [1875].

[3]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1433 [1890]. — Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2306 [1902].

[4]) Hummel u. Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2343 [1882].

[5]) Buchka u. Erck, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 1142 [1885].

[6]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1436 [1890].

[7]) Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **23**, 165 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1106.

[8]) Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **25**, 871 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1313.

[9]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **25**, 18 [1892].

[10]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1436 [1890]. — Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2306 [1902].

salz ausgefällt und das Oxim durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Säure gereinigt. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Phenylhydrazinderivat[1]) $C_{16}H_{12}O_4(N_2H \cdot C_6H_5) + 3\,H_2O$. Brasilein wird mit überschüssigem Phenylhydrazin 3/4 Stunde lang bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Das in wässeriger Salzsäure Unlösliche wird mit Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschen, durch Lösen in heißem Alkohol und Ausfällen mittels essigsauren Natrons vom Phenylhydrazin befreit und durch Waschen mit Alkohol und Auskochen mit Wasser gereinigt. Die Verbindung enthält 3 Mol. Krystallwasser, die bei 140° entweichen.

Tetrabrombrasilein[2]) oder **Tribrombrasileinmonobromid** (?) $C_{16}H_8O_5Br_4 + (1^1/_2)$Ae oder $C_{16}H_8O_5Br_4 + 2$ Ae. Wird erhalten beim Aufkochen von 1 Mol. Brasilin mit 2—3 Mol. Brom in Eisessiglösung.

Hexabrombrasilein[3]) **(Tribrombrasileintribromid)** $C_{16}H_6O_5Br_6 + 2$ Ae. Zu 5 g Brasilin in 100 g siedendem Eisessig fügt man rasch 25 g Brom in 25 g Eisessig gelöst und kocht noch 1/2 Minute. Nach dem Erkalten findet eine reichliche Ausscheidung braunroter, großer, glänzender, spießiger Krystalle statt. Erhitzen auf 170—180°, sowie Behandeln mit Wasser, Alkohol und Ammoniak bewirkt Abspaltung von Brom bzw. von Bromwasserstoff.

Octobrombrasilein[4]) **(Tetrabrombrasileintetrabromid)** $C_{16}H_4O_5Br_8 + 2$ Ae. Zu 5 g Brasilin in 100 g Eisessig werden 50 g Brom in Eisessiglösung hinzugefügt. Das Kochen wird noch 1 Minute fortgesetzt. Kleinere, lebhafte, rote Krystalle (aus Eisessig).

Monobrombrasilein (Tetrabrombrasileinpentabromid) (?) $C_{16}H_3O_5Br_9 + 1$ Ae. Bei der Darstellung dieses Körpers wird genau so verfahren wie bei dem Octobromid, nur wird das Kochen 1/4 Stunde fortgesetzt. Rotbraune Krystalle (aus Eisessig). Gibt an verdünntes Ammoniak 5 Mol. Brom ab.

Dibrommonoacetylbrasilein[5]) $C_{16}H_9O_4Br_2(OC_2H_3O) + {}^3/_4\,H_2O$. Entsteht beim Behandeln von Octobrombrasilein mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid. Dunkelbraunes Pulver.

Dibromdiacetylbrasilein $C_{16}H_8O_3Br_2(OC_2H_3O)_2 + 1^1/_2\,H_2O$. Entsteht aus Hexabrombrasilein. Dunkelbraunes Pulver.

Dibromtriacetylbrasilein $C_{16}H_7O_2Br_2(OC_2H_3O)_3 + {}^3/_4\,H_2O$. Entsteht aus Monobrombrasilein. Dunkelbraunes Pulver.

Dibromtetraacetylbrasilein $C_{16}H_6OBr(OC_2H_3O)_4 + H_2O$. Aus Tetrabrombrasilein. Gelbbraunes Pulver.

Tribrombrasilein $C_{16}H_9O_5Br_3$. Entsteht durch Reduktion von Octobrombrasilein.

Tribromtetraacetylbrasilein[6]) $C_{16}H_5OBr_3(OC_2H_3O)_4 + H_2O$. Aus Hexa- und Octobrombrasilein. Braunes Pulver.

Dimethylbrasilein $C_{16}H_{18}O_5$. 115 g Brasilein werden mit 500 ccm Wasser, 200 g Eis, 185 ccm 43 proz. Kalilauge versetzt und nach erfolgter Lösung 210 ccm Methylsulfat und weitere 130 ccm Kalilauge in mehreren Portionen unter Kühlung und Schütteln hinzugefügt. Nach 4 Stunden filtriert man. Aus dem rotbraunen Filtrat fällt nach Zugabe von Eis und Essigsäure das Dimethylbrasilein aus. Rote Krystallmasse (aus Essigsäure).

Trimethylbrasilein[6]) $C_{19}H_{18}O_5$

O
CH_3O — CH_2
$C(OCH_3)$
C — CH_2
CH_3O — O

250 g Dimethylbrasilein (s. oben) werden in 1 l Wasser und 180 ccm Kalilauge gelöst und 216 ccm Methylsulfat und 140 ccm Kalilauge wie oben hinzugefügt. Das in beiden Fällen

---

[1]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1436 [1890].

[2]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1547 [1889]; **23**, 1433 [1890].

[3]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1554 [1889].

[4]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, 1550 [1889].

[5]) Schall u. Dralle, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 1428, 1429 [1890].

[6]) Engels, Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **24**, 148 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1115 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 611. — Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **22**, 132 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 432.

erhaltene, in wässeriger Kalilauge unlösliche Gemisch wird vielfach mit Äther durchgeknetet, wobei das in Äther unlösliche Trimethylbrasilein zurückbleibt. Gelbe, monokline Prismen (a : b : c = 0,3711 : 1 : 0,5860; $\beta = 90° 6' 20''$) aus Alkohol. Schmelzp. 177—178°. Krystalle. Schmelzp. 159°. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigsäure, Essigester; schwer löslich in Äther und Petroläther. Läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Wird durch Salpetersäure oder Chromsäure leicht oxydiert; alkalisches Kaliumpermanganat oxydiert in der Wärme, wobei viel Oxalsäure entsteht.

Trimethylbrasileinhydroxylamin $C_{19}H_{21}O_6N = C_{19}H_{18}O_5 \cdot NH_2OH$. Trimethylbrasilein verbindet sich mit 1 Mol. Hydroxylamin. Farblose Prismen, beim Eindunsten der methylalkoholischen Lösung erhalten; zersetzen sich bei ca. 150°. Beim Kochen mit Essigsäure oder Natriumcarbonat wird Trimethylbrasilein freigemacht.

Trimethylbrasileinformiat $C_{20}H_{20}O_7 = C_{19}H_{18}O_5CH_2O_2$. Entsteht beim Auflösen von Trimethylbrasilein in warmer Ameisensäure (spez. Gew. 1,022). Rote Prismen. Werden durch Wasser, wässeriges Natriumcarbonat oder viel siedenden Alkohol zersetzt. Das Salz kann zur Isolierung von Trimethylbrasilein verwandt werden.

Trimethyldihydrobrasileinol[1]) $C_{19}H_{20}O_6$

O
CH_3O — CH_2
C(OCH_3)
C(OH) CH_2
CH_3O OH

Entsteht aus 5 g Trimethylbrasilein beim Kochen mit 150 ccm Wasser und 5 g konz. Kalilauge und Eingießen in kalte verdünnte Essigsäure. Fast farblose Prismen (aus Alkohol), die beim Erhitzen unter Bildung von Trimethylbrasilein (Schmelzp. 177°) rot werden. Bei schnellem Erhitzen schmilzt es bei ca. 185°. Auch beim Digerieren mit Essigsäure wird Wasser wieder abgespalten.

Tetramethyldihydrobrasileinol[1]) $C_{20}H_{22}O_6$

O
CH_3O — CH_2
C(OCH_3)
C(OH) CH_2
CH_3O OCH_3

Löst sich beim Behandeln des roten Trimethylbrasileins mit Äther. Es entsteht auch beim Methylieren von Trimethyldihydrobrasileinol mit methylalkoholischer Kalilauge und Methylsulfat. Ist nur sehr schwer rein zu erhalten. Beim Eindunsten seiner Lösung in Petroläther erhält man es in anscheinend amorphen Krusten. Es erweicht bei 55° ohne scharfen Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther; schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. Löst sich in Ameisensäure mit roter Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt.

Monomethylbrasilein (?)[2]) $C_{16}H_{14}O_4(OCH_3)$. Wird erhalten durch einstündiges Erhitzen von Brasilintrimethyläther mit konz. Salzsäure im Rohr bei 150°. Die entstandene schwarze Schlacke wird gereinigt durch Ausfällen mit warmem Wasser aus der alkoholischen Lösung. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge Monomethylbrasilin.

Acetyltrimethylbrasilein[3]) $C_{21}H_{20}O_6 = C_{16}H_8O(OCH_3)_3(OC_2H_3O)$. Wird Brasilein mit Jodmethyl und Kali am Rückflußkühler gekocht, so resultiert ein sirupöser, in Alkali unlöslicher Körper, der sich acetylieren läßt und dabei fest wird, wenn auch nicht krystallinisch.

---

[1]) Engels, Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **24**, 148 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 1115 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 611, 612.
[2]) Schall, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 527 [1894].
[3]) Herzig, Monatshefte f. Chemie **19**, 741 [1886].

Triacetylverbindung[1] $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$. Entsteht bei reduzierender Acetylierung von Brasilein. Schmelzp. 190—194°. Mit Eisessig und Schwefelsäure tritt Spaltung ein, und es entsteht ein Sulfat von der Bruttoformel $C_{16}H_{12}O_5H_2SO_4$, das sich in das Trimethylderivat durch direkte Acetyllösung wieder zurückverwandeln läßt. Behandelt man das Sulfat mit Zinkstaub und Eisessig und nachher mit Acetat und Acetanhydrid, so erhält man die Tetramethylverbindung vom Schmelzp. 212—214°.

Tetraacetylverbindung[2] $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$. Wird durch reduzierende Acetylierung des Brasileins erhalten (s. oben). Weiße Blättchen. Schmelzp. 212—214°. Sehr wenig löslich in Alkohol; unlöslich in Wasser. Durch die Reduktion ist eine sehr bedeutende Veränderung des Brasileinmoleküls eingetreten, denn es fehlt das fünfte im Brasilin und Brasilein vorhandene Sauerstoffatom. Bei alkalischer Verseifung erhält man eine rote Lösung; die Grundsubstanz konnte bis jetzt noch nicht isoliert werden.

Isobrasileinsulfat[3] $C_{16}H_{11}O_4HO_4$. Man löst Brasilein in konz. Schwefelsäure und fällt die Lösung mit heißem Eisessig. Kleine, orangegefärbte Krystalle. Sehr wenig löslich in kochendem Eisessig. In Alkalien leicht mit hochroter, in Ammoniak mit etwas blauerer Farbe löslich. Mit Alkohol behandelt, gehen die Krystalle über in mikroskopisch kleine, scharlachrote Nädelchen, die in Wasser, Alkohol und Essigsäure etwas löslich sind. Durch den Alkohol ist ein Teil der Schwefelsäure abgespalten worden. Isobrasilein geht beim Behandeln mit Natriumbisulfat in ein wasserlösliches Produkt über, welches beim Druck auf Chrombeize ein Granat gibt.

Basisches Sulfat[3] $C_{16}H_{12}O_5(C_{16}H_{11}O_4HSO_4)_2$. Entsteht aus dem Isobrasileinsulfat beim Behandeln mit Alkohol (s. oben). Mikroskopische, scharlachrote Nadeln. Etwas löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Isobrasileinchlorhydrin[3] $C_{16}H_{11}O_4Cl$. Entsteht beim Erhitzen von Brasilein mit Salzsäure im Rohr auf 100° (8—10 Stunden lang). Dunkelbraune, krystallinische Masse von violettem Glanz. Löst sich leicht in Wasser zu einer orangegefärbten Lösung, die freie Salzsäure enthält. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen fluorescieren grün.

Isobrasileinbromhydrin[3] $C_{16}H_{11}O_4Br$. Entsteht aus Brasilein und Bromwasserstoff. Mikroskopisch kleine, flache, schiefe Prismen; im durchgehenden Lichte wie Kaliumbichromat aussehend.

Trimethylisobrasileinsulfat.[4] Wird anscheinend beim Behandeln von Trimethylbrasilein mit Schwefelsäure gewonnen.

Brasilinsäure[5] $C_{19}H_{18}O_9$

O · CH_2COOH

CH_3O

CO

COOH

H_3CO OCH_3

Bildet sich durch Kondensation von m-Hemipinsäureanhydrid mit 3-Methoxyphenoxyessigester in Gegenwart von Chloraluminium. Entsteht bei der Oxydation von Trimethylbrasilin mit Kaliumpermanganat. Farblose Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp. 208 bis 209°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Ammoniak oder Sodalösung; schwer in Benzol und Chloroform; unlöslich in kaltem Wasser. Färbt sich mit Schwefelsäure orangerot und löst sich dann mit derselben Farbe. Bildet ein Hydrat. Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt m-Hemipinsäure und Oxalsäure; Reduktion mit Natriumamalgam führt zum Lacton der Dihydrobrasilinsäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Norbrasilinsäure, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Einschlußrohr eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_5$. Phenylhydrazin bildet Anhydrobrasilinsäurephenylhydrazon. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht anscheinend eine Nitrosäure.

---

[1] Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **25**, 871 [1904]; Chem. Centralbl. **1904**, II, 1313.
[2] Herzig u. Pollak, Monatshefte f. Chemie **22**, 207 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, I, 1322.
[3] Hummel u. Perkin, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2343 [1882].
[4] Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **22**, 132 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 432.
[5] Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **23**, 291 [1907]; **24**, 54 [1908]; Journ. Chem. Soc. **81**, 1014 [1902]; **93**, 489 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1698.

Hydrat der Brasilinsäure[1]) $C_{19}H_{20}O_{10} = (CH_3O)_3C_{13}H_6O(COOH)_2 \cdot CH(OH)_2$. Hellgelbe, prismatische Krystalle (aus Methylalkohol). Schmelzp. 130° unter Schäumen und Umwandeln in Brasilinsäure. Geht auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die Brasilinsäure über.

Brasilinsäuremethylester[2]) $C_{22}H_{22}O_9 = C_{17}H_{16}O_5(COOCH_3)_2$. Entsteht aus Brasilinsäure durch Kochen mit Methylalkohol und wenig Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Jodmethyl und essigsaurem Natrium auf 150°. Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp. 117°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin; löslich in Schwefelsäure mit gelber, beim Stehen sich orange färbender Lösung.

Anhydro-brasilinsäurephenylhydrazon[2]) $C_{25}H_{22}O_7N_2$. Entsteht aus Brasilinsäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 227°.

Anhydro-brasilinsäure-p-bromphenylhydrazon[2]) $C_{25}H_{21}O_7N_2Br$. Entsteht aus Brasilinsäure und p-Bromphenylhydrazin. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp. 180—182° (unter schwachem vorherigen Erweichen). Wird bei 200—210° zum Teil wieder fest.

Tetrabrombrasilinsäure $C_{19}H_{14}O_9Br_4$ [3]). Entsteht aus Brasilinsäure mit Brom- und Kalilauge. Farblose Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp. 170°.

Dihydrobrasilinsäurelacton[4]) $C_{19}H_{18}O_8$

```
              O · CH2 · COOH
CH3O/\/

           O
      CH /  \ CO
         \____/
          \__/
    H3CO     OCH3
```

Entsteht bei der Reduktion von Brasilinsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Schmelzp. 227°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Eisessig, Benzol und Ligroin, leicht in heißem Alkohol. Wird von Kaliumpermanganat beim Kochen nur langsam oxydiert. Löst sich in Schwefelsäure mit carminroter Farbe, die bald heller wird und schließlich in Lichtgelb übergeht. Aus dieser gelben Lösung scheidet sich nach einigen Tagen ein Sulfat $(CH_3O)_3C_{13}H_6O(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2OH$ als weiße Krystalle, die sehr leicht löslich in Wasser sind, ab.

Brasilsäure[4]) $C_{12}H_{12}O_6$

```
            O
CH3O/\/\CH2
     |  |  C(OH) · CH2 · COOH
      \/\/
        CO
```

Diese Säure findet sich unter den Oxydationsprodukten von Trimethylbrasilin neben Brasilinsäure (s. oben). Nadeln. Schmelzp. 129°. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure spaltet sie 1 Mol. Wasser ab und geht über in die Anhydrobrasilonsäure.

Anhydrobrasilsäure[4]) $C_{12}H_{10}O_5$

```
            O
CH3O/\/\CH
     |  |  C · CH2 · COOH
      \/\/
        CO
```

Bildet sich, wenn man 1 g fein verteiltes Natrium zur Lösung von 3 g 2-Oxy-4-methoxybenzoylpropionsäuremethylester in 10 g heißem Ameisensäureäthylester fügt und das gelbe Produkt nach Zusatz von etwas Alkohol 15 Minuten lang mit konz. Salzsäure erwärmt und mit Äther extrahiert. Das ausgezogene Öl wird mit überschüssigem methylalkoholischen Kali gekocht, die alkalische Lösung verdünnt, der Alkohol verjagt und mit Salzsäure angesäuert. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp. 197°.

---

1) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1037 [1902].
2) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1032 [1902].
3) Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**. 1036 [1902].
4) Perkin u. Robinson, Proc. Chem. Soc. **23**, 291 [1907]; **24**, 54 [1908]; Journ. Chem. Soc. **93**, 489 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1699.

Norbrasilinsäure[1] $C_{16}H_{12}O_9$. Entsteht aus Brasilinsäure durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp. ca. 250° (unter schneller Zersetzung). Schwer löslich in Wasser. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung.

Farbstoffe von unbekannter Konstitution.

Orlean.

Der unter dem Namen Orlean bekannte Farbstoff wird aus der roten wachsartigen Substanz erhalten, die die Samen von Bixa orellana umgibt.

Er färbt Baumwolle, Wolle und Seide direkt an und erzeugt orangerote Färbungen. Die Orleanfarben sind schön und lebhaft und widerstehen gut Säuren, Seifen und Chlor, sind aber sehr lichtunecht. Auch zum Färben von Butter, Käse usw. findet er Verwendung. Der färbende Bestandteil ist das Bixin.

Bixin.

Mol.-Gewicht 450,27.

Zusammensetzung: 72,1% C, 7,3% H, 20,6% O.

$C_{28}H_{34}O_5$ [2] oder $C_{29}H_{34}O_5$ [3].

Vorkommen: Im Orlean[4], der aus den Früchten von Bixa orellana dargestellt wird.

Darstellung: Man extrahiert den gut gemahlenen und getrockneten Orlean mit Chloroform[5]. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird der spröde rotbraune Rückstand aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol oder auch aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunrote oder hochrote rhombische Krystalle. Schmelzp. bei langsamem Erhitzen 191,5°, bei raschem 198°. Schmelzp. 189° und wird durch weiteres Erhitzen unter Abspaltung von m-Xylol entfärbt (van Hasselt). Nur wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In 100 T. Chloroform lösen sich bei 25° 6,34 g Bixin. Am leichtesten wird es von Pyridin, ebenfalls ziemlich leicht von Chinolin und siedendem Nitrobenzol aufgenommen. Spez. Gew. 1,070 bei 15° [6]. Das Bixinspektrum zeigt die drei für die Lipochrome charakteristischen Absorptionsbänder, daneben noch in der ultravioletten Zone zwei Bänder in der Nähe des Stickstoffs und des Sauerstoffs. Durch konz. Schwefelsäure wird es kornblumenblau gelöst. Wasser fällt einen schmutzig-dunkelgrünen Niederschlag. Fehlingsche Lösung wird schon in der Kälte reduziert. Konz. Salpetersäure sowie Kaliumpermanganat wirken heftig darauf ein, hauptsächlich unter Bildung von Oxalsäure. Durch Natriumamalgam wird eine alkalische Bixinlösung nach mehrtägigem Stehen entfärbt; Schwefelsäure fällt eine weiche, harzartige, nach Citronen riechende Masse; mit Äther konnte ihr ein farbloser, lackartiger Körper $C_{28}H_{40}O_7$ entzogen werden, der amorphe Na-, Ca- und Ba-Salze lieferte. Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht ein in Alkohol, Äther und Eisessig lösliches Harz $C_{28}H_{40}O_4$. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird ein Teer und ein mit Wasserdampf flüchtiges Destillat erhalten, aus dem isoliert wurde: Metaxylol, Metaäthyltoluol, aus dem Teer dagegen ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ vom Siedep. 270—280° (Etti). Gibt bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf Palmitinsäure[7]. Es enthält eine Methoxylgruppe (nach Zeisels Verfahren) $C_{27}H_{31}O_3(OCH_3)_2$. Bildet mit Ammoniak krystallisierende Verbindungen. Brom wirkt auf Bixinderivate in der Weise ein, daß 10 Atome Brom addiert und weiße, amorphe, unbeständige Brombixine gebildet werden.

Reduktion des Bixins. 5 g Bixin werden in 100 ccm Eisessig gelöst und allmählich 10 g Zinkstaub hinzugefügt, darauf drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und vom

[1] Perkin, Journ. Chem. Soc. **81**, 1034 [1902].

[2] Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 446 [1874]; **11**, 864 [1878].

[3] Van Hasselt, Chem. Weekblad **6**, 480 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 624.

[4] Piccard, Jahresber. d. Chemie **1861**, 709. — Stein, Jahresber. d. Chemie **1867**, 731. — Mylius, Jahresber. d. Chemie **1864**, 546.

[5] Marchlewski u. Matijko, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1905**, 745; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1265. — Zwick, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 1972 [1897].

[6] Greshoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 166 [1870].

[7] Zwick, Archiv d. Pharmazie **238**, 58 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 607. — Van Hasselt, Chem. Centralbl. **1909**, II, 624; Chem. Weekblad **6**, 480 [1909].

Zinkschlamm abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen orangefarbige, metallisch glänzende (unter dem Mikroskop rhombische) Krystalle ab. Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. bei langsamem Erhitzen bei 200,5°, bei raschem bei 208—210°. Ziemlich gut löslich in Eisessig, wenig dagegen in Chloroform, Alkohol und Äther.

Eigentümliches noch aufzuklärendes Verhalten; frisch dargestellt hat die Verbindung im Mittel 75,4% C und 7,7% H. Bleibt sie einige Tage an der Luft liegen, so wird sie allmählich ganz weiß. Rascher geht die Veränderung vor sich beim Erhitzen auf 100°. Dann enthält der Körper im Mittel 58,6% C und 5,8% H.

Derivate: Mononatriumbixin $C_{28}H_{33}O_5Na + 2 H_2O$. 10 g Bixin werden in 300 ccm Alkohol von 12% unter Zusatz von 1,2 g Na_2CO_3 bei 60—70° gelöst, beim Erkalten scheidet sich das Salz in dunkelroten, metallisch glänzenden Kryställchen ab. Leicht löslich in wässerigem Alkohol, unlöslich in abs. Alkohol und Äther. Das Krystallwasser läßt sich nicht ohne Zersetzung austreiben. Aus 70proz. Alkohol umkrystallisiert, erhält man es wasserfrei.

Monokaliumbixin $C_{28}H_{33}O_5K + 2 H_2$. Wird ebenso dargestellt.

Dinatriumbixin $C_{28}H_{32}O_5Na_2 + 2 H_2O$. 20 g Bixin werden in 600 ccm Weingeist von 12% gekocht. Das zuerst ausgeschiedene harzige Salz bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine dunkelrote zerreibliche Masse.

Dikaliumbixin $C_{28}H_{32}O_5K_2 + 2 H_2O$. Ebenso dargestellt. Liefert bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren eine neue Verbindung, Norbixin genannt.

Amorphes Bixin. Aus der bei der Darstellung des Bixins vom Natriumsalz abfiltrierten Mutterlauge[1]) wird mit Salzsäure das amorphe Bixin gefällt, dem Äther noch ein schwarzrotes Harz entzieht. Der ätherunlösliche Teil verkohlt über 200°, ohne zu schmelzen. Sehr ähnlich dem krystallisierten Bixin. Die Alkalisalze werden durch Soda oder Pottasche aus Alkohol und Wasser nicht gefällt. Amorphes Bixin wird auch erhalten beim Kochen der Salze der krystallisierten Verbindung längere Zeit mit Wasser und späterem Zersetzen mit Säuren. Es enthält mehr Sauerstoff als das krystallisierte.

Norbixin[2]) $C_{28}H_{32}O_5 = C_{28}H_{30}O_3(OH)_2$. Entsteht aus dem Dikaliumsalz (s. dieses) durch Zersetzen mit verdünnten Säuren. Hellrote, krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 240° unter Entfärbung. Es ist methoxylfrei (Gegensatz zu Bixin).

Methylbixin[2]) $C_{28}H_{30}O_3(OCH_3)_2$. Entsteht bei Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumbixinat. Platten. Schmelzp. 156°. Methyliert man Norbixin, so erhält man zunächst Bixin und sodann Methylbixin.

Äthylbixin[2]) $C_{28}H_{30}O_3(OCH_3)^y \cdot (OC_2H_5)^x$. Entsteht bei der Äthylierung von Bixin. Schmelzp. 138°.

Äthylnorbixin[2]) $C_{28}H_{30}O_3(OH)^x(OC_2H_5)^y$. Entsteht neben Diäthylnorbixin bei der Äthylierung von Norbixin. Schmelzp. 176°.

Diäthylnorbixin $C_{28}H_{30}O_3(OC_2H_5)_2$. Neben Äthylnorbixin (s. dieses). Schmelzp. 121°.

Methyläthylnorbixin[2]) $C_{28}H_{30}O_3(OCH_3)^x(OC_2H_5)^y$. Entsteht bei der Methylierung des Monoäthylnorbixins. Isomer mit Äthylbixin. Schmelzp. 149°.

Isobixin[2]) $C_{28}H_{30}O_3(OH)^y(OCH_3)^x$. Wird erhalten durch partielle Verseifung von Methylbixin. Nadeln. Schmelzp. 178°.

Dihydroverbindungen des Bixins[2]) werden erhalten als krystallinisch gelbe Substanzen bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure.

Dihydrobixin $C_{28}H_{32}O_3(OH)^x(OCH_3)^y$. Schmelzp. 200°.

Dihydromethylbixin $C_{28}H_{32}O_3(OCH_3)_2$. Schmelzp. 174°.

Dihydroisobixin $C_{28}H_{32}O_3(OH)^y(OCH_3)^x$. Schmelzp. 191°.

Dihydronorbixin $C_{22}H_{32}O_3(OH)_2$. Zersetzt sich bei 235°.

Safflor.

Der Safflor besteht aus den getrockneten Blumenblättchen der Färberdistel (Carthamus tinctorius L.). Vor der Entdeckung der künstlichen roten Farbstoffe fand er eine ausgedehnte Anwendung in der Baumwoll- und Seidenfärberei zur Erzeugung von Rosarot und Kirschrot. Er färbt im schwach sauren Bade Baumwolle und Seide direkt an. Die Färbungen sind sehr unecht.

Der Safflor enthält einen gelben Farbstoff, das Safflorgelb, und einen roten, das Carthamin.

---

[1]) Etti, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 446 [1874]; **11**, 864 [1878].

[2]) Van Hasselt, Chem. Weekblad **6**, 480 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, II, 624.

Carthamin.

Mol.-Gewicht 296,12.
Zusammensetzung: 56,8% C, 5,4% H, 37,8% O.

$C_{14}H_{16}O_7$.

Vorkommen: Im Safflor, den getrockneten Blumenblättchen der Färberdistel, Carthamus tinctorius L.

Darstellung: Safflor[1]) wird zunächst längere Zeit mit Wasser gewaschen, sodann mit kalter verdünnter Sodalösung behandelt und ausgepreßt. Die alkalische Lösung enthält jetzt alles Carthamin neben einer großen Menge anderer pflanzlicher Bestandteile, die beim Ansäuern mit ausfallen würden. Man bringt deshalb in die klare Lösung Streifen von Baumwolle; auf Zusatz von Essig- oder Citronensäure schlägt sich das nun in Freiheit gesetzte Carthamin nieder auf dem Stoffe. Nach dem Waschen des Zeuges mit verdünnten Säuren behandelt man wieder mit Sodalösung, wodurch der ganze Farbstoff, nun frei von Verunreinigungen, wieder in Lösung geht. Mittels Citronensäure wird der Farbstoff wieder umgefällt. Er wird in starkem Alkohol gelöst, die Lösung zum Teil abdestilliert und der Rest im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelrotes, grünschillerndes, amorphes, körniges Pulver; beim Reiben nimmt es Metallglanz an. Schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und schwer in Äther. Löslich in kaustischen, kohlensauren Alkalien, sowie in Ammoniak mit tief gelbroter Farbe; diese Lösungen zersetzen sich beim Stehen, schneller beim Erhitzen, indem sie hellgelb werden. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Bleizucker einen dunkelrotbraunen, mit Eisenchlorid einen braunroten, mit Zinnchlorür einen gelbbraunen und mit Quecksilberchlorid einen roten Niederschlag. Kupfersulfat erzeugt eine fast schwarze Fällung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Liefert beim Schmelzen mit Kali[2]) Oxalsäure und p-Oxybenzoesäure.

Safflorgelb.

Mol.-Gewicht 558,24.
Zusammensetzung: 51,6% C, 5,4% H, 43,0% O.

$C_{24}H_{30}O_{15}$.

Vorkommen: Im Safflor (s. dieses).

Darstellung: Der wässerige Auszug[1]) des Safflors wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Filtrat wird durch vorsichtiges Neutralisieren mit Ammoniak die Bleiverbindung des Safflorgelbs gefällt, die man durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Aus dem Filtrat vom Bleisulfat wird durch Zufügen von Bariumacetat die überschüssige Säure entfernt und nun unter möglichstem Luftabschluß in einer Retorte bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Durch abs. Alkohol wird das Safflorgelb ausgezogen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch an der Luft und scheidet einen braunen Niederschlag ab. Frisch bereitet reagieren diese Lösungen sauer, haben einen bitteren salzigen Geschmack und eigentümlichen Geruch. Die mit Safflor hergestellten lebhaften Färbungen sind sehr unecht, schon kleine Mengen Soda entfärben den Stoff vollständig, auch Licht bleicht sie bald. Wird noch benutzt für feine Schminken und Malerfarben.

Derivate: Bleikalk des Safflorgelbs $4\,PbOC_{24}H_{20}O_{15}$ (?). Voluminöser, gelber flockiger Niederschlag.

Chinesischgrün, Lo-kao, Chinagrün.

Vorkommen: Die Pflanzen, aus denen das Chinagrün gewonnen wird, gehören zu der Familie Rhamnus. Als Spezies werden genannt Rhamnus chlorophorus und Rhamnus utilis, und zwar liefert die Rinde der Zweige und die Wurzelrinde den Farbstoff.

Darstellung: Die Rinde der Rhamnusarten wird mit heißem Wasser extrahiert und dann mit der Flüssigkeit in Tonkrüge gebracht. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man mit

---

[1]) Schlieper, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **58**, 357 [1846].
[2]) Malin, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **136**, 117 [1865].

Hilfe von Bambuskörben und setzt Pottasche oder Kalkmilch zu. Mit dieser Mischung werden große Baumwollstücke getränkt und nach jedem Durchzug des Abends auf den Bleichplan gelegt, das wird 10—20 mal wiederholt. Die Baumwolle wird dann unter Reiben und Auspressen mit klarem Wasser gewaschen, wobei der Farbstoff sich löst und zu Boden sinkt, der Niederschlag wird ausgewaschen, auf Papier gestrichen und im Schatten getrocknet.

Physiologische Eigenschaften: Der Farbstoff Chinagrün[1]), in gewisser Konzentration einem nach bestimmter Vorschrift berührten Agarnährboden zugesetzt, bedingt eine nahezu völlige Hemmung des Koliwachstums und stört verhältnismäßig wenig das Wachstum der Typhusbacillen. Eine wesentliche Rolle bei der Wirkung des Chinagrüns spielt die Reaktion des Nährbodens.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dünne, brüchige, gekrümmte Blättchen von dunkelgrüner, ins Violette stechender, nicht gerade lebhafter Färbung. Sie haben eine Dicke von 1—4 mm und 20—40 mm Seitenlänge. Ist schwer in feines Pulver zu zerreiben, es variiert in seinem Aschengehalt zwischen 21,5 und 33%. In der Asche befindet sich häufig bis zu $1^1/_2$% Eisenoxyd. Chinagrün ist nicht sublimierbar. In Wasser weicht es auf, ohne sich vollkommen zu lösen. Längere Zeit mit Wasser in Berührung färbt es das Filtrat grün, verdünnt man aber mit Wasser, so erfolgt Trübung. Eine Anzahl Salze, phosphorsaure, pyrophosphorsaure, borsaure, ölsaure, stearinsaure Alkalisalze begünstigen die Auflösung des Lo-kao. Durch Zink- und Magnesiumsalze geht die grüne Farbe desselben in reines Blau über. Der Farbstoff wird benutzt zum Färben von Baumwolle und Seide. Er fixiert in schwach alkalischem Bade direkt auf Baumwolle. Auf Seide erzielt man ein blaustichiges Grün von großer Lichtbeständigkeit. Die Farbe des Chinesischgrün ist ein Lack[2]), der 9% Wasser und 26,2% Asche enthält. Durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat bekommt man das Ammoniumsalz des Farbstoffes Lokain; er wird durch Alkohol in blauen Flocken ausgefällt, $NH_4C_{28}H_{33}O_{17}$. Verdünnte Schwefelsäure spaltet es in Traubenzucker, das rötlichbraune, unlösliche Lokaetin $C_{18}H_8O_{10}$ und eine in Wasser lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz.

Das Chinagrün enthält an Kalk und Tonerde gebunden einen blauen Farbstoff[3]), die Lokaonsäure; durch verdünnte Säuren wird dieselbe gespalten in einen violetten Farbstoff, die Lokansäure, und einen Zucker, der nicht Traubenzucker ist.

Der Farbstoff fixiert sich in schwach alkalischem Bade direkt auf Baumwolle, man kann ihn auch in reduzierter Form als Küpe auffärben, erhält dann aber ein Blau, gelangt aber zu einem Grün, wenn man ihn mit einem gelben Farbstoff, z. B. Kreuzbeeren, oder für Seide mit Pikrinsäure nuanciert.

Lokaonsäure.

Mol.-Gewicht 984,38.

Zusammensetzung: 51,2% C, 4,9% H, 43,9% O.

$$C_{42}H_{48}O_{27}.$$

Vorkommen: Im Chinagrün.

Darstellung: Zerriebenes Chinagrün[4]) wird mit einer konz. Lösung von Ammoniumcarbonat wiederholt ausgezogen. Aus den filtrierten Extrakten fällt man durch Versetzen mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90% das Ammoniumsalz der Lokaonsäure. Der tiefblaue Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und so lange mit Alkohol von 70% nachgewaschen, bis das Filtrat kaum gefärbt abläuft. Diese Operation des Auflösens in Ammoncarbonat, Fällens mit Alkohol usw. wird noch mehrfach wiederholt; schließlich wird die Lösung auf dem Wasserbade unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Nach dem Erkalten erhält man die Diammoniumverbindung in bronzeglänzenden, kleinen Krystallen. Aus einer Lösung dieses Salzes fällt die erforderliche Menge Oxalsäure die Lokaonsäure selbst in tiefblauen Flocken.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tiefblauer, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen auf 100° eine pulverige blauschwarze Masse bildet, die beim Reiben Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in

[1]) Werbitzki, Archiv f. Hyg. **69**, 191 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 2005.

[2]) Cloez u. Guignet, Jahresber. d. Chemie **1872**, 1068. — Rondot, Persoz u. Michel, Notice du vert de Chine et de la teinture en vert chez les Chinois. Paris 1858.

[3]) Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3417 [1885].

[4]) Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3419 [1885].

Ammoniak und kaustischen Alkalien mit rein blauer Farbe; durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird diese in Blutrot umgewandelt, beim Stehen an der Luft wird sie aber rein grün. Aus der roten Lösung können durch Zusatz von Alkohol olivenbraune Krystallschuppen gewonnen werden. Zerfällt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Lokansäure und Lokaose. Das Spektrum der in Wasser löslichen Verbindungen zeigt in verdünnter Lösung gänzliche Absorption von Rot bis Gelb.

Derivate: Monoammoniumsalz $C_{42}H_{47}O_{27}NH_4$ (bei 100°). Tiefblauer Niederschlag, der beim Trocknen blauschwarz und bronzeglänzend wird.

Diammoniumsalz $C_{42}H_{46}O_{27}(NH_4)_2$. Wird durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über Schwefelsäure erhalten. Fängt schon bei 40° an Ammoniak zu verlieren.

Bariumsalz $C_{42}H_{46}O_{27}Ba$. Aus der Diammoniumverbindung mit Bariumchlorid. Tiefblaues Pulver (nach dem Trocknen bei 100°) mit Bronzeglanz. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bleisalz $C_{42}H_{46}O_{27}Pb$. Schwarzbraunes Pulver (bei 100° getrocknet).

Kaliumsalz $C_{42}H_{46}O_{27}K_2$. Man versetzt eine konz. wässerige Lösung der Diammoniumverbindung der Lokaonsäure mit alkoholischer Kalilösung. Dunkelblauer, pulveriger Niederschlag.

Lokansäure.

Mol.-Gewicht 804,28.
Zusammensetzung: 53,7% C, 4,4% H, 41,8% O.

$$C_{36}H_{36}O_{21}.$$

Vorkommen: Im Chinagrün.

Darstellung: 20 g Monoammoniumsalz der Lokaonsäure (s. diese) in 600 ccm Wasser werden unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes mit einer Lösung von 20 g Schwefelsäure in 200 ccm Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; dann läßt man in der Kohlensäureatmosphäre erkalten. Lokansäure scheidet sich aus, in der gelben Lösung ist der Zucker, die Lokaose, enthalten

$$C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{21} + C_6H_{12}O_6$$ [1]).

Die Säure wird durch Waschen mit Wasser vom größten Teile der Schwefelsäure befreit, dann sobald der Filtrierinhalt beginnt schleimig zu werden, in Ammoniak gelöst, filtriert und die tiefblaue Flüssigkeit mit konz. Oxalsäurelösung versetzt, wobei die Säure als blauvioletter, pulveriger Körper ausfällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Violettschwarzes, krystallinisches Pulver (bei 100° getrocknet). Verliert bei 120° 1 Mol. H_2O, ohne seine Eigenschaften zu verändern. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Leicht löslich in Alkalien mit violettblauer Farbe, die bei weiterem Verdünnen in Rosa übergeht. Löst sich in konz. Schwefelsäure (wobei gekühlt werden muß) mit kirschroter Farbe unter Bildung des Körpers $C_{36}H_{26}O_{16}$ (s. unten). Zerfällt beim Kochen mit 5 T. einer 50 proz. Kalilauge in Phloroglucin und Dilokansäure (s. unten). Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade entsteht Nitrophloroglucin. Das Spektrum verdünnter Lösungen von lokansaurem Ammonium zeigt vollständige Absorption von Gelb und Gelbgrün.

Derivate: Ammoniumsalz $C_{36}H_{35}O_{21}NH_4$. Aus der Lösung in NH_3 mit Alkohol zu fällen als blauvioletter, flockiger Niederschlag, der bei 100° zu einer kupferglänzenden Masse eintrocknet. Gibt zerrieben ein schwarzblaues Pulver. In Wasser mit blauvioletter Farbe löslich.

Bariumsalz $C_{36}H_{34}O_{21}Ba$. Schwarzblaues, krystallinisches Pulver (bei 100°). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bleisalz $C_{36}H_{34}O_{21}Pb$. Blauschwarzes Pulver.

Verbindung $C_{36}H_{26}O_{16}$. Beim Auflösen unter Abkühlen von Lokansäure in konz. Schwefelsäure. Man gießt die Lösung nach mehrtägigem Stehen auf Eis, wobei ein flockiger braunroter Niederschlag ausfällt, der in Ammoniak aufgenommen und mit Salzsäure wieder gefällt wird. Rotbraunes Pulver. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Bariumchlorid einen rotbraunen Niederschlag $C_{36}H_{24}O_{16}Ba$ (bei 100°)

[1]) Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3421 [1885].

Delokansäure $C_{15}H_9O_6$ (?). Beim Erhitzen, nahe zum Sieden, von 1 T. Lokansäure mit 5 T. Kalilauge von 50%[1]).

$$C_{36}H_{36}O_{21} = 2\,C_{15}H_9O_6 + C_6H_6O_3 + 6\,H_2O.$$

Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist kirschrot. Reduziert Fehlingsche Lösung langsam in der Kälte, schneller in der Wärme.

Lokaose.

Mol.-Gewicht 180,09.
Zusammensetzung: 40,0% C, 6,7% H, 53,3% O.

Darstellung: Das bei der Ausscheidung der Lokansäure erhaltene Filtrat wird mit Bariumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und zur Trockne eingedampft. Der in wenig Wasser gelöste Rückstand wird mit der dreifachen Menge Alkohol versetzt, von dem dadurch gebildeten flockigen Niederschlag wird abfiltriert, der Alkohol verjagt und die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Tierkohle bis fast zur Trockne eingeengt. Nun wird mit Alkohol aufgenommen und die Lösung verdunstet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine weiße Nadeln, optisch inaktiv. Reduziert Fehlingsche Lösung nur halb so stark wie Traubenzucker.

Xylindein.

Vorkommen: Der zu den Discomyceten (Scheibenpilzen) gehörende Pilz Peziza acraginosa bildet auf dem absterbenden Holze von Buchen, Eichen oder Birken wachsend einen blaugrünen Farbstoff[1]).

Darstellung: Der Farbstoff[2]) wird mit kaltem Phenol aus dem betreffenden Holze ausgezogen und wird durch Zusatz von Alkohol oder Äther daraus in dunkelgrünen Flocken gefällt. Zur Reinigung wird die gefällte Substanz in möglichst wenig Phenol bei 50° aufgelöst und warm filtriert. Nach dem Erkalten scheiden sich Plättchen aus, die mit Phenol und dann mit Äther gewaschen werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, vierseitige, kupferglänzende Plättchen, die an Glanz und Farbe dem Indigo gleichen. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit graugrüner, in Phenol und Anilin mit dunkelgrüner Farbe. Bildet mit Kalk und Magnesia grüne Lacke. Zusammensetzung: 65,48% C, 4,71% H, 1,00% N. Der Farbstoff fixiert sich direkt auf Wolle und Seide, wenn man die Stoffe in eine ammoniakalische, mit Essigsäure versetzte Lösung desselben bringt und auf 80° erwärmt. Man erhält eine bei künstlichem Lichte sehr lebhaft erscheinende, schön grünblaue Färbung.

Safran.

Unter Safran versteht man die getrockneten Narben von Crocus sativus (Indien). Safran ist ein braunrotes, stark gewürzhaft riechendes Pulver. Dient als Gewürz für Speisen, wurde nur wenig als Farbstoff, mehr aber zum Färben von Lebensmitteln verwandt. Er enthält ein gewürzhaft riechendes Öl, das Safranöl[3]) (s. dieses). Als Glykosid Crocin ist der Farbstoff Crocetin darin enthalten.

Crocin.

Mol.-Gewicht 1046,56.
Zusammensetzung: 50,5% C, 6,7% H, 42,8% O.

$$C_{44}H_{70}O_{28}\,(?).$$

Vorkommen: Im Safran als Phytosterinester der Palmitin- und Stearinsäure, verbunden mit einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} vom Schmelzp. 71°. In der lebenden Narbe in glykosid-

[1]) Fordos, Rép. chim. appl. **5**, 331 [1863]. — Rommier, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 253.
[2]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1102 [1874].
[3]) Zeitschrift „Prometheus" **10**, 423 [1899]. — Quadrat, Journ. f. prakt. Chemie **56**, 68 [1852]. — Henry, Journ. Pharm. [2] **7**, 400 [1852]. — Pfyl u. Scheitz, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. **16**, 337 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1541.

artiger Bindung mit Zucker und ätherischem Öl (Pinen, Cineol und eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$)[1]).

Darstellung: Dem Safran[2]) wird durch Behandeln mit Äther das Safranöl, Fette, Harze usw., dann durch Digerieren mit kaltem Wasser der Farbstoff entzogen. Die wässerige Lösung wird mit gereinigter Knochenkohle geschüttelt, das Crocin wird dabei vollständig von der Kohle aufgenommen. Die letztere wird gewaschen und darauf mit 90proz. Alkohol ausgekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols hinterbleibt das Crocin als spröde gelblichbraune Masse.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelblichbraune Masse; leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in abs. Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die nach kurzer Zeit in Violett, Kirschrot und schließlich in Braun übergeht. Löst sich in konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) mit tiefblauer, rasch braun werdender Farbe. Zerfällt schon beim Erwärmen mit Bleiessig, Kalk oder Barytwasser unter Abscheidung von Crocetin. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Crocetin und Glucose[3]).

Crocetin.

$C_{34}H_{46}O_9$ (?).

Vorkommen: Im Safran.

Darstellung: Crocin wird mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Kohlensäurestrom erwärmt. Das Crocetin scheidet sich in orangefarbigen Flocken ab.

$$2\,C_{44}H_{70}O_{28} + 7\,H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9\,C_6H_{12}O_6$$ [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotes Pulver; leicht löslich in Alkohol und Äther und spurenweise in Wasser. In Alkalien löst es sich mit orangeroter Farbe; durch Säuren wird es vollkommen wieder ausgeschieden. Die alkoholische Lösung wird durch Kalkwasser, Ätzbaryt und Bleizucker rot gefällt. Verhält sich gegen Schwefel- und Salpetersäure wie Crocin. Der Farbstoff ist ein Beizenfarbstoff. Mit Zinnsalz gebeizte Zeuge sollen damit schmutzig grüngelb gefärbt werden und auf Zusatz von Ammoniak eine goldgelbe, gegen Licht und Seifen echte Farbe annehmen.

Derivate: Ammoniaksalz.[5]) Entsteht, wenn man Crocetin in Ammoniak auflöst, oder wenn man zur alkoholischen Lösung des Crocetins alkoholisches Ammoniak gibt, oder Ammoniak vorsichtig unter Kühlung einleitet. Mikroskopische, seidenglänzende, lanzettliche Nadeln oder Kügelchen.

Kalium- und Natriumsalz.[6]) Entsteht, wenn man zu einer Lösung von Crocetin in sehr verdünnter Kali- oder Natronlauge so viel alkoholische Kali- bzw. Natronlauge hinzufügt, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet. Bringt man den Niederschlag durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung, so scheidet sich das Natriumsalz in büschelförmig zusammenliegenden Nadeln, das Kaliumsalz in raketenförmigen Krystallen ab. Beide Salze lassen sich aus heißem Alkohol (50%) umkrystallisieren.

Chininsalz.[7]) Wird erhalten durch Umsetzung der Crocetinammoniumlösung mit salzsaurem Chinin. Gelbe, teilweise kugelförmig angeordnete Nädelchen.

Brucinsalz. Genau so erhalten wie das Chininsalz. Dunkle, gelbe Stäbchen. Diese Salze sind nicht ohne teilweise Zersetzung umzukrystallisieren.

[1]) Hilger, Chem. Centralbl. **1900**, II, 576.

[2]) Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2228 [1884].

[3]) Schunk u. Marchlewski, Annalen d. Chemie **278**, 357 [1894]. — E. Fischer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **21**, 988 [1889]. — Kastner, Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen **26**, 538 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 383.

[4]) Kayser, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2230 [1885]. — Weiß, Journ. f. prakt. Chemie **101**, 65 [1867].

[5]) Pfyl u. Scheitz, Chem.-Ztg. **30**, 299 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1786. — Decker, Chem.-Ztg. **30**, 18 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 569.

[6]) Decker, Chem.-Ztg. **30**, 705 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 962.

[7]) Pfyl u. Scheitz, Chem.-Ztg. **30**, 299 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, I, 1786.

Chikarot.

Mol.-Gewicht 152,06.
Zusammensetzung: 63,2% C, 5,2% H, 31,6% O.

$C_8H_8O_3$.

Vorkommen: In den Blättern der Bigonia Chica Humb.[1]).

Darstellung: Die Blätter werden mit Wasser übergossen und gären gelassen, daraus entsteht ein Farbmaterial, das in blutroten Kuchen unter dem Namen Carneru oder Vermillon americanum in den Handel kommt. Dieser Kuchen wird mit schwefelsäurehaltigem Alkohol[2]) extrahiert und die Lösung mit Ammoniumcarbonat gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotes Pulver. Unlöslich in Wasser und Äther. Löslich in Alkohol, ferner in Alkalien und Ammoniak mit braunroter Farbe. Bei Luftabschluß mit Alkali und Glucose behandelt wird es wahrscheinlich reduziert, indem eine violette Lösung entsteht, die an der Luft sich rasch bräunt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht Anissäure[3]) neben Oxalsäure, Pikrinsäure und Blausäure.

Farbstoffe der Drosera Whittakeri.

Vorkommen: Die Wurzelknollen der Drosera Whittakia (Australien) enthalten zwei Farbstoffe, und zwar haben diese Knollen einen inneren Kern und eine äußere, aus verschiedenen Schichten bestehende Hülle; zwischen diesen Schichten befindet sich ein roter Farbstoff[4]).

Die Bestandteile der Knolle sollen auf Seide ein schönes Rot geben.

Darstellung: Die Knollen werden mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser vermischt. Nach einigem Stehen konnte die ausgeschiedene schwarzrote Masse filtriert werden. Behufs Reinigung wird das Produkt der Sublimation unterworfen. Das glänzendrote Sublimat besteht aus zwei Verbindungen. Die Trennung geschieht dadurch, daß die eine in Alkohol oder in Eisessig schwer löslich ist. Aus einer Lösung des Gemisches in heißem Eisessig scheidet sich zunächst die schwer lösliche Verbindung $C_{11}H_8O_5$ aus.

Verbindung $C_{11}H_8O_5$ (Trioxymethylnaphthochinon?).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine, glänzende rote Plättchen. Schmelzp. 192—193°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in Äther, weniger leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien und Ammoniak mit tief violettroter Farbe löslich, wird schon durch Säuren, ja schon durch Kohlensäure wieder gefällt. Oxydation mit Chromsäure liefert nur Essigsäure, mit Salpetersäure entstand Oxalsäure. Bei der Reduktion des Farbstoffes mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht ein in gelben Nadeln krystallisierendes, bei 215—217° schmelzendes Reduktionsprodukt, $C_{11}H_{10}O_5$. In alkoholischer, rascher in Alkalilösung wird es beim Stehen zur ursprünglichen Verbindung zurückoxydiert.

Derivate: Triacetylderivat. Kocht man den Farbstoff mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink, so entsteht ein Triacetylderivat, welches mit 1 Mol. Essigsäure krystallisiert. Gelbe Krystalle. Schmelzp. 137—138°. Beim Trocknen bei 100° entweicht die Essigsäure, der Körper zeigt dann den Schmelzp. 153—154°.

Natriumverbindung $C_{11}H_7O_5Na + 2\,H_2O$. Der Farbstoff löst sich beim Kochen mit Soda, nach dem Abkühlen fällt das Na-Salz in braunen, mikroskopischen Nädelchen aus. Das Krystallwasser entweicht bei 130°.

Fügt man zu einer Lösung der Natriumverbindung Ätznatron, so erhält man den Körper $C_{11}H_6O_5Na_2$, braune Nadeln mit grünem Reflex.

Calciumverbindung $(C_{11}H_7O_5)_2Ca + 3\,H_2O$. Entsteht aus der Natriumverbindung mit Chlorcalcium. Dunkelbraun, krystallinisch.

[1]) Boussingault, Annales de Chim. et de Phys. [2] **27**, 315 [1825].
[2]) Decker, Chem.-Ztg. **30**, 705 [1906]; Chem. Centralbl. **1906**, **II**, 962.
[3]) O. L. Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **31**, 198 [1844].
[4]) E. H. Rennie, Journ. Chem. Soc. **51**, 371 [1887]; **63**, 1083 [1893].

Verbindung $C_{11}H_8O_4$.

Darstellung: Aus der eisessigsauren Mutterlauge der Verbindung $C_{11}H_8O_5$ (s. diese) wird durch Wasser der leichter lösliche Körper ausgefällt. Dann wird der Niederschlag mit so viel mäßig verdünnter Essigsäure ausgekocht, daß etwa Dreiviertel ungelöst bleiben. Dieser Rest wird sodann aus Essigsäure umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Orangerote Nadeln. Schmelzp. 174—175°. In allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die Verbindung $C_{11}H_8O_5$. Von Alkalien wird sie mit tiefroter Farbe aufgenommen.

Derivate: Diacetylderivat $C_{11}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 109—110°.

Farbstoffe des Sandelholzes.

Santalin oder Santalsäure.

Mol.-Gewicht 274,11 oder 316,12.

Zusammensetzung: 65,7% C, 5,1% H, 29,2% O oder 64,5% C, 5,1% H, 30,4% O.

$C_{15}H_{14}O_5$ oder $C_{17}H_{16}O_6$ [1]).

Vorkommen: Im roten Sandelholz[2]) von Pterocarpus santalinus und Pterocarpus indicus. Ferner im Caliatur- oder Cariaturholz[1]) und im Barwood, dem Holz von Baphia nitida. Vielleicht kommt der Farbstoff in der Pflanze als Glykosid[3]) vor.

Darstellung: Das geraspelte Sandelholz wird mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel größtenteils verdunstet und die unreinen Krystalle, die sich abgesetzt haben, nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wird mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz mit Alkohol ausgekocht und darauf mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der konz. Lösung scheidet sich das Santalin aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotes, aus mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver. Schmelzp. 104°. In Wasser nur sehr schwer (1 : 700), dagegen in Alkohol, Äther und Essigsäure mit blutroter Farbe löslich. Besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, seine alkoholische Lösung rötet Lackmuspapier. Leicht löslich mit rotvioletter Farbe in Alkalien, woraus es sich mit Säuren wieder ausfällen läßt. Löst sich auch in kohlensauren Alkalien. Gibt beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Resorcin, wahrscheinlich aber auch noch Protocatechusäure und Brenzcatechin. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—180° wird 1 Mol. Chlormethyl abgespalten, und es entstehen zwei in Salzsäure unlösliche Körper, von denen der eine schwarz und in Alkohol unlöslich, aber in Alkalien löslich ist. Der in Alkohol lösliche Körper entspricht der Formel $C_8H_{10}O_5$. Aus der Salzsäure selbst ließ sich mit Äther ein in farblosen Nadeln krystallisierender Körper extrahieren. Erhitzen mit Wasser auf 180° verändert das Santalin nicht. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht entsteht neben viel Oxalsäure Pikrin- oder Styphninsäure. Oxydation mit Kaliumpermanganat ergibt ein nach Vanille stark riechendes Produkt. Erhitzen mit Jodwasserstoff gab Jodmethyl; unter Druck und mit Phosphor bei 260° einen Kohlenwasserstoff. Bildet mit Kalk und Baryt fast unlösliche Verbindungen. Die das Santalin enthaltenden Farbhölzer finden zum Färben von Wolle und Baumwolle Verwendung. Das Santalin ist ein beizenziehender Farbstoff. Es wird besonders mit Chrom, Tonerde und Zinnoxydsalzen gefärbt und erzeugt damit bordeauxbraune bis blaurote Nuancen. Es wird zum Färben von Lacken gebraucht, Räucherkerzen

[1]) Franchimont, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 14 [1880].

[2]) Pelletier, Annales de Chim. et de Phys. [2] **51**, 193 [1814]. — Bolley, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **62**, 150 [1847]. — Leo Meyer, Archiv d. Pharmazie [2] **55**, 285 [1847]; **56**, 41 [1848]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **72**, 320 [1849]. — Weyermann u. Häffely, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **74**, 226 [1850]. — Preißer, Berzelius' Jahresber. **24**, 508 [1863].

[3]) v. Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 883 [1904].

daraus angefertigt, auch Liköre, Backwerk und kosmetische Tinkturen. In dem wässerigen Auszuge des Sandelholzes (s. Darstellung) sollen nach Meyer übergehen Santalid, Santalidid, Santaloid und besonders Santaloxyd, das eine rote klebrige Masse darstellen soll, die in Alkohol leicht, in Äther und Wasser unlöslich ist.

Derivate: **Bariumsalz** $Ba(C_{15}H_{13}O_5)_2$ (nach Weyermann und Häffely). Dunkelvioletter krystallinischer Körper, erhalten durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des Santalins mit Chlorbarium.

Kaliumsalz $KC_{30}H_{27}O_{10}$. Kastanienbrauner Niederschlag. Entsteht durch Einwirkung von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung[1]).

Santal.

Mol.-Gewicht 150,04.
Zusammensetzung: 64,0% C, 4,0% H, 32,0% O.

$$C_8H_6O_3 + \frac{1}{2} H_2O.$$

Vorkommen: Im Sandelholz.

Darstellung: Gemahlenes Sandelholz wird mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die Lösung mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag abgepreßt, getrocknet und in Äther aufgenommen. Anfangs zieht der Äther Santal auf, später einen Körper $C_{14}H_{12}O_4$. Man verdunstet den Äther, setzt zum Rückstand Alkohol und läßt an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, viereckige Blättchen. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Äther, kaltem Alkohol usw. Leicht löslich in verdünnter Kali- oder Natronlauge, schwer in Ammoniak. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelrot. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure.

Derivate: **Dibromsantal** $C_8H_4O_3Br_2$. Kleine Krystallkörner, etwas löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{14}H_{12}O_4$. Zinnoberrotes Krystallpulver mit grünem metallischen Glanz. Schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien mit purpurroter Farbe. Die alkalische Lösung gibt mit Chlorcalcium und Chlorbariumlösung violette Niederschläge.

Durasantalin.

Mol.-Gewicht 284.
Zusammensetzung: 67,6% C, 4,2% H, 28,2% O.

$$C_{16}H_{12}O_5.$$

Vorkommen: Der substantive Farbstoff[3]), der in Ägypten unter dem Namen red dura Verwendung findet, kommt vor in den Pflanzen Andropogon sorghum, var. vulgaris.

Darstellung: Die Blätter und Stiele der Pflanze werden mit Aceton extrahiert und die erhaltene Lösung nach einigem Konzentrieren fraktionsweise mit Benzol gefällt. Nach Abscheidung gelbbrauner Niederschläge erhält man den Farbstoff als Pulver, das durch Wiederholung des Prozesses gereinigt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellrotes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser. In Alkalien löslich mit violettroter Farbe. An der Luft durch Oxydation wird die violettrote alkalische Lösung schnell braun; gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Enthält kein Methoxyl. Zerfällt bei der Kalischmelze in Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure. Seine färberischen Eigenschaften sind denen des Santalins ähnlich. Färbt ungebeizte und gebeizte Wolle, aber nicht gebeizten Kattun.

---

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 443 [1899].
[2]) Weidel, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 83.
[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **97**, 220 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 1266.

Phönicein.[1])

Mol.-Gewicht 278.
Zusammensetzung: 60,4% C, 5,0% H, 34,5% O.

$$C_{14}H_{14}O_6$$

```
              CO
    OH/  \/ \/ \OH
       |    |          (?)
       |    |   OH
        \/ \/ \/
          CH
          |
          COOH
```

Vorkommen: Als Leukoverbindung Phönin (s. dieses) in dem Purpurholz, Copaifera bracteata.

Darstellung: Das rohe Phönin wird in Methylalkohol gelöst, etwas Salzsäure hinzugefügt und mehrere Stunden gekocht. Durch Fällen der Lösung mit $2^1/_2$—3 Vol. Wasser wird der Farbstoff als roter Niederschlag gefällt. Er entsteht auch beim Erwärmen von Phönin mit verdünnten Säuren, oder durch längeres Erhitzen auf 100°. Bei 1 stündigem Erhitzen auf 150—160° geht es unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser quantitativ in Phönicein über.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Stäbchen. Bei ca. 190° beginnt es sich dunkel zu färben. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, wenig löslich in mineralsäurehaltigem Wasser. Mit Ammoniak und Alkalien bildet es blaue unbeständige Salze; die rote Farbe, welche der aus Phönin durch Kochen mit Salzsäure bereitete Farbstoff aufweist, beruht auf Bildung eines lockeren Additionsproduktes mit der Säure. Dies etwa 2% Salzsäure enthaltende Produkt wird durch Wasser unter Bildung des freien, violett gefärbten Phöniceins zersetzt. Gibt mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung einen blaugefärbten Niederschlag. Wird durch Essigsäure und Zinkstaub zu einer Leukoverbindung reduziert, die sich aber wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen den Sauerstoff der Luft nicht in reinem Zustand isolieren läßt. Salpetersäure spaltet Kohlensäure ab und oxydiert zu Trinitroresorcin (Styphninsäure). Alkali spaltet Kohlensäure ab unter Bildung eines anscheinend phenolartigen Körpers. Brom wirkt substituierend. Schwefelsäure bildet ein Sulfoderivat. Benzoylchlorid liefert eine amorphe Benzoylverbindung. Essigsäureanhydrid liefert anscheinend eine Triacetylverbindung als gelblichweißes Pulver. Bei der trocknen Destillation wird Kohlensäure abgespalten. Mit Aluminiumhydroxyd gibt es einen blauen, mit Eisenhydroxyd einen braunen unlöslichen Lack.

Phönin.[1])

Mol.-Gewicht 296.
Zusammensetzung: 56,8% C, 5,4% H, 37,8% O.

$$C_{14}H_{16}O_7.$$

Vorkommen: Im Purpurholz, Copaifera bracteata, und zwar findet es sich hauptsächlich im Kernholz.

Darstellung: Das gepulverte Holz der Pflanze wird mit Alkohol ausgekocht, nimmt den Verdampfungsrest mit wenig Wasser auf und schüttelt mit Essigäther aus. Durch Umlösen in heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man es in reiner Form.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, mikroskopische Spieße oder Stäbe, die sich an der Luft schwach violett färben. Bei 100° entweichen 6% Wasser, aber scheinbar unter chemischer Veränderung, denn es tritt gleichzeitig Bildung von viel Farbstoff ein. Löslich in Alkalien mit hellbrauner Farbe; wobei aber bald unter Dunkelfärbung Zersetzung eintritt, und die Lösung gibt nun beim Kochen mit Säuren keinen Farbstoff mehr. Geht beim Kochen mit Mineralsäuren in Phönicein über, ebenso bei 1 stündigem Erhitzen auf 150—160° quantitativ unter Wasserabspaltung.

---

[1]) Klurekoper, Nederl. Tijdschr. v. Pharm. **13**, 245, 284, 303 [1901]; Chem. Centralbl. **1901**, II, 858, 1085.

Pterocarpin.

Mol.-Gewicht 352,12.
Zusammensetzung: 68,1% C, 27,3% O, 4,5% H.

$$C_{20}H_{16}O_6.$$

Vorkommen: Im Sandelholz.

Darstellung: 500 T. Sandelholz[1]) werden mit 500 T. gelöschten Kalks gemengt, mit Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und mit Äther ausgezogen. Man verdunstet den Äther, behandelt den Rückstand mit möglichst wenig kochendem Alkohol (von 93%) und behandelt das sich aus dem Alkohol ausscheidende Pulver mit kaltem CS_2, der Homopterocarpin löst und Pterocarpin ungelöst läßt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Monokline Tafeln[2]) (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 152°. Unlöslich in Wasser, Säuren, Alkalien, in kaltem Alkohol und CS_2; wenig löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol. Für die Lösung von 4,64 g in 100 ccm Chloroform ist $[\alpha]_j = +211°$.

Derivate: **Brompterocarpin** $C_{20}H_{15}O_6Br$. Bei allmählichem Vermischen der Lösungen von 1 Mol. Pterocarpin und 1 Mol. Brom in Schwefelkohlenstoff. Feine Nadeln (aus Alkohol + Benzol).

Homopterocarpin.

Mol.-Gewicht 408,19.
Zusammensetzung: 70,6% C, 5,9% H, 23,5% C.

$$C_{24}H_{24}O_6.$$

$$CH_3C_6H_2(OCH_3)\langle{}^{OC_6H_2(OCH_3)(CH_3)}_{OC_6H_2(OCH_3)(CH_3)}\rangle O \quad (?)$$

Vorkommen: Im Sandelholz.

Darstellung: S. Pterocarpin (oben).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystalle. Beginnt bei 82° zu schmelzen und ist bei 86° völlig geschmolzen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es ist linksdrehend. Für die Lösung von 4,22 g in 100 ccm Chloroform ist $[\alpha]_j = -199°$. Liefert mit gewöhnlicher Salpetersäure ein sehr unbeständiges Nitrosoderivat $C_{24}H_{23}(NO)O_6$. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Trinitroorcin, ein damit isomerer Körper und Oxalsäure. Jodwasserstoff spaltet Jodmethyl ab. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Benzol, Toluol, Methan, Äthylen und Kohlenoxyd. Wird von konz. wässeriger Kalilauge bei 200° nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Kohlendioxyd und Phloroglucin.

Derivate: **Bromhomopterocarpin** $C_{24}H_{25}O_6Br$. Entsteht beim Zusammenbringen von 5 g Homopterocarpin, gelöst in Chloroform, mit 4 g Brom, gelöst in Chloroform. Rötliche amorphe Masse.

Hexabromhomopterocarpin $C_{24}H_{18}O_6Br_6$. Aus Homopterocarpin und überschüssigem Brom. Tafeln (aus Benzol + Äther).

Rubidin.

Vorkommen: In den Wassermelonen, Paradiesäpfeln und roten Rüben[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rote Krystalle, unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Wird durch Ammoniak nicht verändert. Wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure blau.

---

[1]) Cazeneuve, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1722 [1888]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **7**, 1798 [1874]. — Cazeneuve u. Hugounenq, Annales de Chim. et de Phys. [6] **17**, 127 [1889].

[2]) Morel, Bulletin de la Soc. chim. **48**, 88 [1888].

[3]) A. u. G. de Negri, Jahresber. d. Chemie **1879**, 904.

Rottlerin (Mallotoxin).

Mol.-Gewicht 570,24 oder 190,08.
Zusammensetzung: 69,5% C, 5,2% H, 25,3% O.

$C_{33}H_{30}O_9$ (nach Perkin) [1]), $C_{11}H_{10}O_3$ (nach Telle).

Vorkommen: In der Kamala[2]), einer Droge von Rottlera tinctoria oder Mallotus Philippensis, die durch Abbürsten der sternförmigen Haare und Drüsen, welche die bohnengroße Frucht der Rottlera bedecken, gewonnen wird als ziegelrotes, sandiges, aromatisch riechendes Pulver.

Darstellung: Die Kamala wird mit Äther[3]) extrahiert, und zwar so lange, bis der Äther fast farblos abläuft. Darauf wird die mit Äther behandelte Kamala zwei bis dreimal mit Benzol ausgekocht und die Auszüge durch Destillation eingeengt. Das Rottlerin scheidet sich krystallinisch aus und wird aus Benzol, Toluol oder Chloroform umkrystallisiert.

Physiologische Eigenschaften: Die Kamala wird als Bandwurmmittel benutzt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lachsfarbene Nadeln. Schmelzp. 203—204° (Telle) (fleischfarbene Platten, Schmelzp. 191—192° [Perkin]). Hellgelbe prismatische Säulen. Schmelzp. 199—200° (Herrmann). Leicht löslich in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Soda liefert Benzoesäure, Essigsäure und Benzaldehyd. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Benzoesäure und Oxalsäure[4]); dasselbe entsteht bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Kälte[4]). Beim Auflösen in kalter konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) entstehen Oxalsäure, o-, m-, p-Nitrozimtsäure, p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoesäure[5]). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Benzoesäure, Essigsäure und Phloroglucin[6]). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 210—220° entstehen Kohlenwasserstoffe, angenehm riechendes Öl, $C_{10}H_{16}$ oder $C_{11}H_{18}$ (?). Beim Kochen mit Sodalösung scheidet sich das Natriumsalz von Rottleron $C_{29}H_{26}O_6$ (?) ab, granatrote, feine glänzende Nadeln. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge von 2% entsteht neben Trimethylphloroglucin in kleiner Menge eine andere Verbindung vom Schmelzp. 170—172°. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht Methylphloroglucin und Pseudorottlerin $(C_{11}H_{10}O_3)_3$ (Telle). Beim Kochen mit alkalischer Zinklösung bilden sich Methyl- und Dimethylphloroglucin und in geringer Menge eine krystallinische Säure vom Schmelzp. 185—185,5° und reichliche Mengen von Hydrozimtsäure und Essigsäure (Telle). Eine Schwefelkohlenstofflösung von Brom reagiert sofort mit Rottlerin unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Kamala wird als Farbstoff nur zum Färben von Seide gebraucht, ohne Beizen wird sie damit schön und dauerhaft feurigorange gefärbt. Mit einer wässerig alkoholischen Lösung kann auch gebeizte Wolle gefärbt werden, und zwar:

Eisenbeize	braunschwarz
Ton	blasses Orangerot
Eisen-Ton-Mischung	braunes Orange

In der Kamala ist auch etwas Zucker nachgewiesen (Perkin).

Derivate: Natriumsalz $C_{33}H_{29}O_9Na + H_2O$ (bei 110°). 5 g fein gepulvertes Rottlerin werden mit einer Lösung von 10 g Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser geschüttelt unter Zusatz von 75 ccm Methylalkohol, man filtriert die Lösung und fällt mit 100 ccm Wasser. Goldglänzende, orangebraune Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser, beim Kochen löst es sich unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

[1]) Herrmann, Archiv d. Pharmazie **245**, 572 [1907]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 526. — Thoms, Archiv d. Pharmazie **245**, 154 [1907]; Chem. Centralbl. **1907**, I, 1800.

[2]) Anderson, Jahresber. d. Chemie **1855**, 669. — Jawein, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 182 [1888].

[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **63**, 975 [1893]; **67**, 230 [1895]. — H. Telle, Archiv d. Pharmazie **244**, 441 [1906]. — Thoms u. Herrmann, Archiv d. Pharmazie **244**, 640 [1906]. — Leube, Jahresber. d. Chemie **1860**, 562. — Öttingen, Diss. St. Petersburg 1862.

[4]) Bartolotti, Gazzetta chimica ital. **24**, I, 4; **24**, II, 480 [1894].

[5]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **67**, 230 [1895].

[6]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **75**, 829 [1899]; Proc. Chem. Soc. **18**, 75 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1060.

Kaliumsalz $C_{33}H_{29}O_9K + H_2O$ (bei 110)°. Wie das Na-Salz dargestellt. Gegen kochendes Wasser etwas weniger empfindlich.

Bariumsalz $(C_{33}H_{29}O_9)_2Ba$ (bei 150°). Eine Lösung des Natriumsalzes in Methylalkohol wird vorsichtig mit Bariumchlorid versetzt. Rötlichbraunes, glänzendes Krystallpulver, verliert bei 150° 2 Mol. Krystallwasser. Unlöslich in Wasser, wird beim Kochen damit nicht zersetzt; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

Calciumsalz $(C_{33}H_{29}O_9)_2Ca$. Wird wie das Bariumsalz dargestellt.

Strontiumsalz $(C_{33}H_{29}O_9)_2Sr$. Wird wie das Bariumsalz dargestellt.

Bleisalz $(C_{33}H_{29}O_9)_2Pb$. Fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes als orangegelber Niederschlag aus.

Silbersalz $C_{33}H_{29}O_9Ag$. Dargestellt wie das Bleisalz. Kanariengelbe, mikroskopische, warzige Klümpchen.

Hexaacetylrottlerin $C_{33}H_{24}O_9(C_2H_3O)_6$. Rottlerin wird einige Minuten mit Acetanhydrid gekocht. Der größte Teil des Anhydrids wird verjagt, der Rückstand in Wasser gegossen und das gelbe, harzige Produkt durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Gelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp. 130—135°. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Äther und Methylalkohol.

Hexabenzoylrottlerin $C_{33}H_{24}O_9(C_7H_5O)_6$. Rottlerin wird in Sodalösung mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das bald erstarrende Öl wird wiederholt in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Gelbes Pulver, sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien.

Phenylhydrazon des Rottlerins. Rottlerin wird mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt; aus der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes fällt Petroläther einen flockigen Niederschlag. Gelbes Pulver, leicht löslich in Alkohol.

Pseudorottlerin $(C_{11}H_{10}O_3)_3$. Beim Kochen von Rottlerin mit Barythydrat. Prachtvolle, violettbraune, zu Drusen vereinigte Rhomboeder.

Isorottlerin[1]) $C_{12}H_{12}O_5$. Wird der Kamala durch Äther entzogen, der Extrakt auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Chloroform versetzt, worauf eine kleine Menge gelben Harzes gefällt wird. Aus dem Filtrat davon scheidet sich (nach dem Einengen) eine rötlich sandige, krystallinische Masse ab, die aus Äther-Chloroform umkrystallisiert wird. Lachsfarbene Tafeln. Schmelzp. 198—199°. Unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig löslich in Äther und Cymol. In Ätzalkalien löst es sich schon in der Kälte, in Carbonaten beim Erwärmen, zu einer orangeroten Flüssigkeit; beim Kochen scheint es nicht zersetzt zu werden. Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung schwarzbraun. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Paranitrobenzoesäure.

Homorottlerin $C_{33}H_{36}O_9$. Das rohe Rottlerin ist mit einer gelben Substanz verunreinigt, die in Toluol sehr schwer löslich ist und so vom Rottlerin getrennt werden kann. Schöne glänzende, hellgelbe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp. 142—143°. Es gleicht im allgemeinen dem Rottlerin, ist nur schwerer in Toluol, Chloroform und Eisessig löslich. Vielleicht ein Reduktionsprodukt des Rottlerins, da es 6 H-Atome mehr hat.

Die Kamala enthält außerdem 1. ein dunkelrotes Harz[2]) $C_{12}H_{12}O_3$ (?). Schmelzp. 110°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Äther und Chloroform; mäßig in Eisessig und wenig löslich in Methylalkohol. Gegen Alkalien und Alkalicarbonate verhält es sich wie das Rottlerin (s. dieses); heiße Salpetersäure bildet damit Paranitrobenzoesäure (vielleicht als Methylrottlerin aufzufassen). 2. Ein Wachs $C_{28}H_{54}O_2$. Schmelzp. 82° (vielleicht unreine Cerotinsäure-Cetylester). Mittels Äther wurden zwei Harze[3]) aus der Kamala gezogen, die durch kalten Alkohol getrennt wurden. Leicht löslich war darin die Substanz $C_{15}H_{18}O_4$, Schmelzp. 80°; schwer löslich das Harz $C_8H_{12}O_5$, bei 191° schmelzend. Beide sind spröde, rotgelb und lösen sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit roter Farbe.

Waras.

Der Farbstoff Waras ist ein rotes, harziges Pulver, das aus den Samenhülsen der Flemingia congesta, einer strauchartigen Pflanze, besteht. Er wird zum Färben von Seide und Wolle gebraucht. Es wurden mit ihm, in kochender Sodalösung angewandt, goldgelbe Töne erzielt.

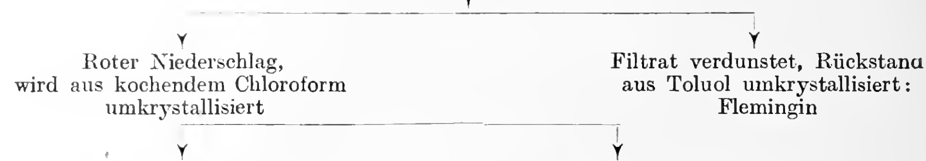
[1]) Bartolotti, Gazzetta chimica ital. **24**, II, 480 [1894]. — A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **63**, 985 [1863].

[2]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **63**, 985 [1863].

[3]) Leube, Jahresber. d. Chemie **1860**, 562.

Es sind in ihm folgende Bestandteile nachgewiesen[1]): Flemingin, Homoflemingin, ein hochschmelzendes, ein niedrig schmelzendes Harz und ein Wachs. Waras wird zuerst im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, der Rückstand getrocknet und sodann drei Tage lang auf dieselbe Weise mit Chloroform behandelt.

Heiß mit Chloroform extrahiert, Flüssigkeit stehen gelassen



Niederschlag: Harz vom Schmelzp. 162—169° $C_{12}H_{12}O_3$

Filtrat verdunstet, Rückstand aus Chloroform umkrystallisiert: Homoflemingin.

Flemingin.

Mol.-Gewicht 204,09.
Zusammensetzung: 70,6% C, 5,9% H, 23,5% O.

$$C_{12}H_{12}O_3.$$

Orangerotes, krystallinisches Pulver, aus sternenförmigen Aggregaten von Nadeln bestehend. Schmelzp. 171—172°. Wenig löslich in Toluol und Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunschwarz gefärbt. Alkalien nehmen es in der Kälte mit tief orangeroter Farbe auf. Löslich in Soda beim Erwärmen, solche Lösung färbt Seide goldgelb. Beim Erhitzen mit Kali auf 160° entstehen Salicylsäure, Essigsäure und eine in gelben mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 182—184° krystallisierende Säure (Orthooxyzimtsäure?).

Homoflemingin.

Feine gelbe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp. 165—166°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Toluol. Die Lösung in Alkalien und Carbonaten ist orangerot, in Alkohol gibt sie mit Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung.

Harz $C_{12}H_{12}O_3$.

Ziegelrotes Pulver. Schmelzp. 162—163° (aus Toluol). Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Die Alkalischmelze gibt Essigsäure und Salicylsäure.

Harz $C_{13}H_{14}O_3$.

Tief braunrote, spröde, durchsichtige Masse, schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, wenig in Schwefelkohlenstoff. Löst sich in Alkalien mit braunroter Farbe. Gibt bei der Kalischmelze Salicylsäure und Essigsäure.

Quercetagetin.

Mol.-Gewicht 318,08.
Zusammensetzung: 56,6% C, 3,1% H, 40,2% O.

$$C_{15}H_{10}O_8.$$

Vorkommen: In den Blüten verschiedener Tagetesarten[2]), namentlich in den Blüten von Tagetes patula.

[1]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **73**, 660 [1898].
[2]) Latour u. Magnier, Bulletin de la Soc. chim. **28**, 337 [1878]. — A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. **18**, 75 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1060.

Darstellung: Die Blüten werden mit Alkohol von 85% erschöpft, die Lösung mit $^1/_5$ Volumen Wasser versetzt, dann $^4/_5$ Volumen des Alkohols abdestiliert, der Rückstand abfiltriert und an der Luft getrocknet. Er wird dann mit dem 4fachen Gewicht Sand vermengt, mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform extrahiert und hierauf mit Alkohol ausgekocht. Aus der mit Tierkohle behandelten alkoholischen Lösung fällt man durch Wasser das Quercetagetin und krystallisiert es wiederholt aus wässerigem Alkohol um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelbe Krystalle. Schmelzp. 318 bis 320°. Enthält keine Methoxylgruppen. Bei der Kalischmelze liefert es Protocatechusäure und ein Phenol (dessen Name noch nicht feststeht). Seine Ausfärbungen zeigen eine bräunliche Nuance.

Derivate: **Sulfat** $C_{15}H_{10}O_8 \cdot H_2SO_4$. Orangerote Nadeln.

Monokaliumsalz $C_{15}H_9O_8K$.

Hexaacetylderivat $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 203—205°.

Farbstoffe des grünen Ebenholzes.

Das grüne Ebenholz stammt entweder von Excoecaria glandulosa (Westindien) oder von Jacaranda ovalifolia[1]) (Südamerika). Auf gebeizter Wolle gibt es folgende Ausfärbungen:

auf Chrom	Stumpfes Gelbbraun
„ Aluminium	Stumpfes Braungelb
„ Zinn	Goldgelb
„ Kupfer	helles Braun
„ Eisen	Olivgrün

Es enthält zwei gelbe Farbstoffe, Excoecarin und Jacarandin und zwei orangefarbene Harze, von denen das eine ein gelber Farbstoff ist, während das andere keine färbenden Eigenschaften besitzt[2]).

Excoecarin.

Mol.-Gewicht 248,09.

Zusammensetzung: 62,9% C, 4,8% H, 32,2% O.

$$C_{13}H_{12}O_5.$$

Vorkommen: Im grünen Ebenholze.

Darstellung: Das geraspelte Holz wird 6 Stunden mit der 10fachen Menge Wasser gekocht, das Dekokt durch Baumwolle filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit Kochsalz gesättigt. Der schmierige Niederschlag wird nach dem Trocknen auf Ton mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand mit viel Äther behandelt, wodurch ein schwarzer Teer abgeschieden wird, darauf die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und eingedampft, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst und mit Bleiacetat versetzt, wodurch ein orangeroter Niederschlag ausfällt. Das alkoholische Filtrat aus diesem Niederschlag wird stark eingedampft, mit Äther versetzt und mit Wasser bis zur Entfernung der teerigen Massen gewaschen. Nach dem Verjagen des größten Teils des Äthers wird Chloroform zugesetzt, wodurch die Krystalle des Farbstoffes Excoecarin ausfallen, die mit Chloroform gewaschen werden. Das Filtrat enthält das Harz (s. oben). Zur Reinigung werden die Krystalle mehrmals in kochendem Alkohol gelöst, mit Äther gewaschen und mit Chloroform gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 219—221°. Lange glänzende, citronengelbe Nadeln. Färbt sich bei 210° orangegelb. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. Löslich in wässerigen und alkoholischen Lösungen der Alkalien mit violettroter, in Ammoniak mit brauner Farbe; die Lösungen oxydieren sich an der Luft und werden prächtig braun. Schwefelsäure löst mit brauner, Salpetersäure mit orangegelber Farbe. Tierische Fasern werden mit reinem schwachen Gelb angefärbt. Bei der Kalischmelze liefert es Hydrotoluchinon, welches teilweise in Hydrochinoncarbonsäure übergeht.

---

[1]) Bankroft, Philosophie of Permanent Colours **2**, 106 [1813].

[2]) A. G. Perkin u. J. H. C. Briggs, Journ. Chem. Soc. **81**, 210 [1902].

Derivate: Excoecarindimethyläther $C_{13}H_{10}O_5(CH_3)$. Der Farbstoff wird in kochendem Methylalkohol unter Zusatz von Jodmethyl gelöst und ganz allmählich im Verlauf von 3 Tagen die nötige Menge Kalilauge hinzugegeben. Aus einem Gemisch von Benzol und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Gelbe glänzende Nadeln. Schmelzp. 117—119°. Leicht in Alkohol, wenig in Schwefelkohlenstoff löslich. Die Lösungen zeigen charakteristische grüne Fluorescenz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, ein Zusatz von Salpetersäure färbt zuerst blauviolett, dann orange. Beim Eindampfen der Lösungen des Äthers mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,54) entsteht neben Oxalsäure eine in Nadeln krystallisierende Nitroverbindung.

Tribenzoylexcoecarin $C_{13}H_9O_5(C_7H_5O)_3$. Entsteht beim 5stündigen Schmelzen des Farbstoffes mit Benzoesäureanhydrid. Farblose Nadeln (aus Gemisch von Alkohol und Essigsäure). Schmelzp. 168—171°. Wenig löslich in Alkohol, etwas mehr in Essigsäure. Unlöslich in Alkalien.

Excoecaron $C_{13}H_{10}O_5$. Entsteht beim Versetzen einer mit alkoholischem Kaliumacetat halb gesättigten alkoholischen Lösung des Farbstoffes tropfenweise mit Brom, bis die Farbe rotorange ist. Kupferfarbige Nadeln oder Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp. 250°. Schwer löslich in Alkohol. In Alkalien löslich zuerst mit brauner, dann an der Luft olivengrün und schließlich schwarzbraun werdender Farbe. Liefert bei der Reduktion wieder Excoecarin.

Verbindung $C_6H_4O_2 \cdot C_{13}H_{12}O_5$ (?). Entsteht beim Zusammenbringen von Chinon mit Excoecarin in kochender alkoholischer Lösung. Feine grüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 190° (unter Zersetzung). Die alkoholische Lösung ist tiefbraun gefärbt. Bei Einwirkung von siedender Natriumbisulfitlösung entsteht wieder Excoecarin.

Jacarandin.

Mol.-Gewicht 260,09.
Zusammensetzung: 64,6% C, 4,6% H, 30,8% O.

$$C_{14}H_{12}O_5.$$

Vorkommen: Im grünen Ebenholz.

Darstellung: Der orangerote Bleiniederschlag[1]) bei der Excoecarindarstellung (s. oben) wird mehrmals mit kochendem Alkohol und darauf mit kochendem Wasser gewaschen, das Salz in Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure zersetzt und das eingetrocknete Gemisch von Farbstoff und Bleisulfat mit kochendem Alkohol extrahiert. Die ziemlich stark eingedunstete Lösung wird in Äther gegossen, das Gemisch mit Wasser gewaschen, bis keine teerige Suspension mehr vorhanden, der Äther verjagt und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Beim Stehen scheiden sich die Krystalle des Jacarandins ab, in dem braunen Filtrat befindet sich hauptsächlich das Harz (s. oben). Das Rohprodukt wird durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schmelzp. 243—245° unter Gasentwicklung. Schwärzt sich bei 220°. Gelbe, glitzernde Platten oder Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz. Löslich in Schwefelsäure mit Orangefarbe und stark grüner Fluorescenz. Kaustische Alkalien bilden damit orangerote Lösungen, Bleiacetat erzeugt in alkoholischer Lösung einen orangeroten Niederschlag. Alkoholisches Eisenchlorid färbt eine Lösung des Farbstoffes grünlichschwarz. Mit Mineralsäuren liefert es keine krystallinischen Verbindungen. Es ist ein kräftiger Farbstoff und färbt gebeizte Wolle folgendermaßen:

Chrombeize	gelbbraun
Tonerde	orangebraun
Zinn	schönes Goldgelb
Eisen	tiefes Oliv.

Tierische Fasern färbt es schwach gelb an.

Derivate: Kaliumsalz $C_{28}H_{23}O_{10}K$. Entsteht bei Behandlung der Acetylverbindung (s. unten) mit alkoholischer Kaliumacetatlösung. Gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

[1]) A. G. Perkin u. J. H. E. Briggs, Journ. Chem. Soc. **81**, 217 [1902].

Diacetyljacarandin $C_{14}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Entsteht durch Kochen des Farbstoffes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 192—194°. Schwer löslich in Alkohol.

Dibenzoyljacarandin $C_{14}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$. Entsteht beim 5stündigen Schmelzen des Farbstoffes mit Benzoesäureanhydrid. Gelbe prismatische Nadeln. Schmelzp. 167—169°.

Farbstoff aus Beth-a-barra.

$C_{28}H_{29}O_5 + 3\,H_2O$ (?)

Vorkommen: In dem Holze von Beth-a-barra[1]).

Darstellung: Das zerkleinerte Holz wird mit schwacher Sodalösung ausgekocht, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol von 80% ausgekocht.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Nadeln oder Tafeln. Schmelzp. 135°. Entspricht bei 100° der Formel $C_{28}H_{29}O_5 + 3\,H_2O$ und bei 125° der Formel $C_{28}H_{29}O_5$. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Löst sich in sehr verdünnten Lösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelroter Farbe. Wird von Natriumamalgam in einen farblosen, krystallisierten Körper übergeführt.

Colein.

Mol.-Gewicht 210.

Zusammensetzung: 57,1% C, 4,8% H, 38,1% O.

$C_{10}H_{10}O_5$.

Vorkommen: In Coleus Verschaffeltii[2]).

Darstellung: Die Pflanze wird mit Alkohol extrahiert, die Lösung mit Bariumcarbonat versetzt, filtriert, das Filtrat abdestilliert und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther oder Wasser gereinigt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Purpurrotes Harz. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol.

Farbstoff aus Lithospermum erythrorhizon.

Mol.-Gewicht 430.

Zusammensetzung: 55,8% C, 7,0% H, 37,2% O.

$C_{20}H_{30}O_{10}$.

Vorkommen: In der Wurzel von Lithospermum erythrorhizon[3]).

Darstellung: Die mit Wasser erschöpfte und getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht und der alkoholische Auszug nach dem Ansäuern mit Salzsäure verdunstet. Den ausgeschiedenen Farbstoff löst man in Alkohol, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und behandelt das Schwefelblei mit Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarze Flocken. Dunkle, metallgrün glänzende, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Liefertbeim Behandeln mit Chlorwasser oder mit verdünnter Salpetersäure einen braunen, amorphen, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Körper $C_{20}H_{30}O_{15}$.

Derivate: Bariumsalz $C_{20}H_{28}O_{10}Br$. Dunkelpurpurfarbener Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Äther.

Dichlorderivat $C_{20}H_{28}O_{10}Cl_2$. Entsteht durch Behandeln des Farbstoffes mit Phosphorpentachlorid. Schwarzes Harz, löslich in Alkohol.

Pentabromderivat $C_{20}H_{25}Br_5O_{10}$. Entsteht durch Behandeln des Farbstoffes mit Brom. Dunkelbraune Masse, löslich in Alkohol und Äther.

---

[1]) Sadtler u. Rowland, Amer. Chem. Journ. **3**, 22 [1882].

[2]) Church, Jahresber. d. Chemie **1877**, 933; Beilsteins Handbuch der organ. Chemie. 3. Aufl. **3**, 659 [1897].

[3]) Kuhara, Journ. Chem. Soc. **35**, 22 [1879]; Beilsteins Handbuch der organ. Chemie. 3. Aufl. **3**, 667 [1897].

Palmellin, Aspergillin.

Vorkommen: In einer Alge, Palmella cruenta[1]). In den Sporen von Aspergillus niger[2]).

Darstellung: Der Farbstoff wird den Sporen durch längere Digestion mit schwach ammoniakalischem Wasser entzogen und aus der Lösung durch schwach überschüssige Salzsäure in amorphen Flocken niedergeschlagen.

Physiologische Eigenschaften: Das Aspergillin übt in dem Pflanzenorganismus vermutlich respiratorische Wirkungen aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarze Flocken. Löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe und daraus durch Mineralsäuren fällbar. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Dichroitisch. Hält Eisen und Stickstoff. Gibt ein Absorptionsspektrum mit zwei schwarzen Bändern. Wird durch Alkohol, Essigsäure oder durch Erwärmen koaguliert.

Beim Verbrennen riecht es nach verbranntem Hirn und hinterläßt Eisenoxyd. Die Farbe der Lösung geht durch Natriumhyposulfit in ein Goldgelb über, das an der Luft schnell wieder braun wird.

Grüner Farbstoff aus Amanita muscaria.

Mol.-Gewicht 528.

Zusammensetzung: 65,9% C, 3,8% H, 30,3% O.

$$C_{29}H_{20}O_{10}.$$

Vorkommen: In Amanita muscaria[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grüner Farbstoff. Löslich in Chloroform und Äther.

Farbstoff der Blumenblätter von Rosa gallica.

Vorkommen: In den Blättern von Rosa gallica.

Darstellung: Die mit Äther erschöpften Blätter der Pflanze werden mit Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Liefert mit Alkalien krystallisierte, mit den Oxyden der Schwermetalle amorphe Verbindungen.

Anthocyanin, Anthocyan oder Cyanin.

Mol.-Gewicht unbekannt.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: In den blauen Blumen[5]) (Kornblumen, Veilchen, Iris) zusammen mit den gelben Blütenfarbstoffen.

Darstellung: Durch Extraktion der Blüten mit Alkohol. Infolge eines Reduktionsprozesses verschwindet die blaue Farbe, sie tritt wieder auf beim Abdampfen der Lösung an der Luft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, wobei fette und harzige Substanzen zurückbleiben, aus der Lösung wird der Farbstoff mit Bleiessig niedergeschlagen. Die Bleiverbindung wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand

---

[1]) Phipson, Jahresber. d. Chemie **1879**, 903; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, II, 372 [1891]; Beilsteins Handbuch der organ. Chemie. 3. Aufl. **3**, 670 [1897].

[2]) Linossier, Beilsteins Handbuch der organ. Chemie. 3. Aufl. **3**, 670 [1897]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **24**, II, 273 [1891].

[3]) Griffiths, Compt. rend de l'Acad. des Sc. **130**, 42 [1900]; Chem. Centralbl. **1900**, I, 352; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. Ergänzungsband **3**, 498 [1904].

[4]) Senier, Jahresber. d. Chemie **1878**, 970. — Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. **3**, 671 [1897].

[5]) Fremy u. Cloez, Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **25**, 249 [1854]; Journ. f. prakt. Chemie **62**, 269 [1854]; Jahresber. d. Chemie **1854**, 613. — Filhol, Jahresber. d. Chemie **1855**, 658. — Marquard, Berzelius' Jahresber. **16**, 259 [1855].

in abs. Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Äther fällt der reine Farbstoff in blauen Flocken aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Substanz ist nicht krystallisierbar, löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Säuren färben rot, Alkalien grün. Mit den alkalischen Erden und mit Bleioxyd gibt Anthocyanin unlösliche Verbindungen, durch Reduktionsmittel werden seine Lösungen entfärbt, durch Sauerstoff nimmt es seine blaue Farbe wieder auf. Der chemische Bau[1]) der Anthocyanpigmente ist noch wenig bekannt. Sie sind stickstofffrei und verhalten sich wie mehrwertige, schwache Säuren, deren Alkalisalze blau sind. Ihr Sauerstoffgehalt ist ziemlich hoch. Das Absorptionsspektrum des Anthocyans ist ungefähr komplementär dem des Chlorophylls. Die gelbroten Strahlen, welche sowohl die Assimilation als andererseits die Zerstörung des Chlorophylls am kräftigsten beeinflussen, gehen ungehindert durch das Anthocyan hindurch, der Farbstoff kann also nicht als Lichtschutz für das Chlorophyll fungieren. Das Anthocyan vermittelt seitens der Pflanze eine gesteigerte Wärmeabsorption. In erster Linie tritt es ja in Pflanzenteilen auf, die niedriger Temperatur und starkem Licht ausgesetzt sind, z. B. in Keimpflanzen und Alpengewächsen, und erteilt so diesen Pflanzen die Möglichkeit, sichtbare Sonnenstrahlen in Wärme umzusetzen. Das Anthocyan kann sich auch in vollkommener Dunkelheit bilden, es nimmt aber seiner Menge nach bei Beleuchtung rasch zu. Aber sein Vorkommen steht bei weitem nicht immer in direkter Beziehung zur Intensität der Belichtung. Man trifft bei ein und derselben Art sowohl rote als auch bleiche konstante Rassen, die sich unter gleichen äußeren Bedingungen entwickeln.

Farbstoffe der Weintrauben.[2])

Vorkommen: In den verschiedenen Rebensorten sind verschiedene, säureartige, zum Teil an Eisenoxydul gebundene Farbstoffe enthalten.

Bildung: Die Farbstoffe entstehen durch Oxydation der in den Trauben enthaltenen Gerbstoffe[3]).

Carignanetraubenfarbstoff (aus Roussillon).

$C_{21}H_{20}O_{10}$.

Darstellung: Die ausgepreßten roten Traubenhülsen von frischen Trauben werden mit 85 proz. Alkohol ausgezogen, in die alkoholische Lösung wird Bleizucker eingetragen und der entstandene Niederschlag nach dem Trocknen bei 60° mit Äther behandelt, der vorher mit Salzsäure gesättigt ist. Man filtriert darauf, wäscht den Rückstand mit Äther und zieht nun das freie Venotin mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet und durch Wasser gefällt[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Violettes Pulver. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol mit carminroter Farbe. Liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Essigsäure und Tetrahydroprotocatechusäure.

Blauer Farbstoff der Carignanetrauben.

$C_{63}H_{60}N_2O_{30}Fe$.

Wird erhalten durch partielles Neutralisieren des Weines mit Soda und Fällen mit Kochsalz als indigoblaues Pulver. Das Eisen ist darin enthalten als Oxydul. Durch Behandeln des Farbstoffes mit salzsäurehaltigem Äther erhält man die freie, rotgefärbte Säure.

Farbstoff der Grenachetrauben (aus Roussillon).

$C_{23}H_{32}O_{10}$.

Violettrotes Pulver.

---

[1]) Euler, Grundlagen u. Ergebnisse d. Pflanzenchemie. T. I. 1908.

[2]) Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. **3**, 673 [1897].

[3]) Gautier, Bulletin de la Soc. chim. **32**, 103 [1880].

[4]) Glenard, Jahresber. d. Chemie **1858**, 476. — Gautier, Bulletin de la Soc. chim. **32**, 103 [1880].

Farbstoff aus roten Trauben.[1])

$C_{19}H_{16}O_{10}$ oder $C_{19}H_{16}O_8$.

Darstellung: Der Farbstoff wird aus eingedampftem Rotwein oder aus dem Önocyanin des Handels durch konz. Salzsäure gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph. Dunkel gefärbt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch völliges Trocknen in ein Anhydrid übergeführt.

Verschiedene Auszüge[2]) roter Trauben werden durch Bleiacetat gefällt, aus den erhaltenen Niederschlägen sind zwei Farbstoffe A und B isoliert worden. A ist in abs. Alkohol, seine Bleiverbindung in Eisessig unlöslich. B dagegen ist in abs. Alkohol und seine Bleiverbindung in Eisessig löslich. Durch Kochen mit Salzsäure kann Farbstoff A in B überführt werden. B findet sich im Auszuge frischer Trauben, A im Weinabsatz.

Farbstoff[3]) grüner Trauben von weißen oder roten Weinstöcken.

Erhitzt man die festen Bestandteile grüner Trauben von weißen oder roten Weinstöcken 30 Minuten mit 2proz. Salzsäure unter Druck auf 120°, so erhält man eine prächtige weinrote Flüssigkeit und einen Rückstand, der aus alkoholartigem Wasser noch eine Menge Farbstoff abgibt. Die gleiche Reaktion wird durch die getrockneten Trester und die jungen Sprossen weißer oder roter Trauben hervorgerufen. Die Farbstoffbildung ist auf eine Umwandlung der Tannoide zurückzuführen. Es entsteht ein in saurem Wasser löslicher roter Farbstoff, ein in reinem Wasser schwer löslicher, dagegen in alkoholhaltigem Wasser leicht löslicher roter Farbstoff, und ein brauner, in Wasser und Alkohol unlöslicher Farbstoff. Der durch verdünnte Salzsäure erzeugte Farbstoff gleicht in seinen Eigenschaften dem normalen Farbstoffe des Rotweins.

Önocyanin[4]) befindet sich in den roten Traubenschalen und besteht aus den drei Ampelochroinsäuren. Es läßt sich acetylieren.

Ampelochroinsäure. Bildet sich in Rebenblättern, deren Blattstiele vorsichtig zerdrückt oder stramm unterbunden sind[5]). Die rot gewordenen Blätter werden getrocknet, mit warmem Wasser ausgezogen und die Lösung partiell durch Bleizucker gefällt. Der zunächst entstehende blaue Niederschlag enthält die γ-Ampelochroinsäure, die folgenden, olivengrünen, die α- und β-Säure. Man zerlegt diese Niederschläge durch Schwefelwasserstoff, trocknet das Ganze an der Luft bei 50° ein und entfernt durch alkoholhaltigen Äther, Weinsäure usw. die Beimengungen. Darauf werden durch 95proz. Alkohol die α- und β-Säure gelöst, die man durch kaltes Wasser trennt.

α-Säure $C_{19}H_{16}O_{10}$ (bei 120° im Vakuum). Rubinrote, mikroskopische Tafen (aus heißem Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser. Ziemlich löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Oxydiert sich in alkalischer Lösung rasch an der Luft.

β-Säure $C_{26}H_{24}O_{15}$ (bei 120°). Rote Krystalle (aus kaltem Wasser).

γ-Säure $C_{17}H_{18}O_{10}$. Rote, oktaedrische Krystalle (aus kaltem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

Farbstoff der Tomate.

Lycopin (Hydrocarotin).

Mol.-Gewicht 536,45.

Zusammensetzung: 89,4% C, 10,52% H.

$C_{40}H_{56}$.

Vorkommen: In den Tomaten[6]). Als Begleiter des Carotins in kleinen Mengen in der Mohrrübe[7]).

---

[1]) Sostegni, Gazzetta chimica ital. **27**, II, 475 [1898]. — Rosenstiehl, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 566 [1898]. — Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. III. Aufl. Ergänzungsband **3**, 480 [1904].

[2]) Heise, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **22**, II, 823 [1889].

[3]) Laborde, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 1411 [1908]; **147**, 993 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 528; **1909**, I, 89.

[4]) Gautier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86** [1879]; **114** [1892].

[5]) Gautier, Bulletin de la Soc. chim. [3] **7**, 825 [1867]. — Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, III. Aufl., **3**, 673 [1897].

[6]) Willstätter u. Eschen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 47—61 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 746.

[7]) Husemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **117**, 202 [1861]. — Arnaud, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **102**, 1119 [1887].

Darstellung: Die vom Samen, Haut usw. befreiten frischen Tomaten[1]) werden mit 96proz. Alkohol ausgeschüttelt, koliert, mit gelindem Druck abgepreßt, das Durchschütteln mit Alkohol und Abpressen wiederholt, mit stärkerem Druck zu einer krümeligen Masse gepreßt, auf dem Dampfkessel vollständig getrocknet, in der Pulvermühle gemahlen, das Mehl mit Schwefelwasserstoff erschöpft, der Auszug unter vermindertem Druck eingedampft, gegen das Ende in einem Bad von 40°, der rotbraune Brei mit dem dreifachen Volumen abs. Alkohols verdünnt, abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff mit abs. Alkohol gefällt, oder besser noch aus Gasolin (vom Siedep. 50—80°) umkrystallisiert (1 g aus 4—5 l kochendem Gasolin). Bessere Ausbeuten ergibt die Darstellung aus reinen Tomatenkonserven; man erhält aus 74 kg Konserven 11 g einmal umkrystallisierten Farbstoff.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Siedep. 168—169°. Dunkelrotbraunes Pulver, ein hell- oder dunkelcarminrotes, samtglänzendes, verfilztes Krystallaggregat von wachsartiger Konsistenz, das aus langgestreckten, mikroskopischen, meist am Ende zerklüfteten Prismen besteht, oft auch lange, haarfeine Nadeln, stumpfbraunrote Flocken mikroskopisch dünner Krystalle. Unterm Mikroskope sind die Krystalle bräunlichrosa bis carminrot, da wo die Prismen sich kreuzen, stark blaustichig rot. Die Schwefelkohlenstofflösung des Lycopins hinterläßt auf Papier einen braunen Fleck. Die Lösungen in Schwefelkohlenstoff sind stark blaustichig rot. Die ätherische Lösung tingiert viel weniger als die des Carotins, die alkoholische Lösung ist heiß gesättigt, dunkelgelb. Löslich in kochendem Chloroform und in kochendem Benzol. Leichter löslich in höher siedendem Ligroin als in Petroläther. Mit konz. Schwefelsäure liefert es eine tiefindigoblaue Lösung. Löst sich beim Eintragen in rauchende oder 100proz. Salpetersäure mit Purpurfarbe, die schnell verschwindet; aus der entfärbten Lösung werden durch Wasser gelbliche Flocken gefällt. Beim Lycopin sind die zwei Absorptionsstreifen in alkoholischer Lösung stark gegen Rot verschoben und befinden sich in der grünen und blauen Region. Eine stärkere Lycopinlösung läßt gerade da Licht durch, wo eine Carotinlösung entsprechender Konzentration starke Absorption aufweist. In Schwefelkohlenstofflösung sind die Absorptionsstreifen stark gegen das rote Ende des Spektrums verschoben, so daß zwei Bänder im Grün liegen, ein drittes im Blau. Es absorbiert Sauerstoff aus der Luft, in 10 Tagen 30% und bleicht aus. Es wird an der Luft konstant mit einer Gewichtszunahme von 41,24%, das oxydierte Präparat verliert im Vakuum über Phosphorpentachlorid 7,72%; das exsiccatortrockne Oxydationsprodukt enthält 32,5% Sauerstoff. Mit Jod liefert es nur amorphe Produkte mit schwankendem Jodgehalt; mit etwas Schwefelkohlenstoff und viel Äther gelöst und mit $^1/_3$ seines Gewichtes Jod in ätherischer Lösung versetzt, ergab es dunkelgrüne, gallertartige Flocken mit 34—37% Jod. Mit Brom und viel Bromwasserstoff freigemacht; es färbt sich, mit Spuren von Bromdampf vermischt, grün, ist leicht löslich im Überschuß von Brom zu einer Lösung, die etwa 12 Mol. Bromwasserstoff entwickelt; das nach dem Verjagen des Broms hinterbleibende Produkt gibt beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure ein Bromid $C_{40}H_{44}Br_{26}$, eine fast weiße, krystallinisch aussehende Masse, die bei etwa 148° unter Bräunung zu sintern anfängt, sich bei 174° zersetzt und leicht löslich in Benzol ist.

Phykoerythrin.

Mol.-Gewicht unbekannt.

Zusammensetzung: 50,82% C, 7,01% H, 15,87% N, 1,60% S, 25,20% O.

Vorkommen: In Bryopsis, Taonia und Dictyota[2]), sowie der Alge Ceramium rubrum (Huds.) Ag[3]).

Darstellung: Durch öfteres, je 1wöchentliches Digerieren mit destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur der Algenmassen von Ceranium rubrum, nachdem diese zuvor mit etwas Toluol behandelt worden sind, um ein Faulen zu verhindern. Aus dem so erhaltenen Auszug erhält man durch Aussalzen mit Ammonsulfat Krystalle von Phykoerythrin, Phykocyan, Trippelphosphat und amorphen roten Körnern. Durch Auflösen des Niederschlags, Filtration und nochmaliges sukzessives Ausfällen mit Ammonsulfat fällt nur Phykoerythrin

---

[1]) Willstätter u. Eschen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 47—61 [1910]; Chem. Centralbl. **1910**, I, 746. — Schunck, Proc. Roy. Soc. **72**, 165 [1903]; Chem. Centralbl. **1903**, II, 1195. — Montanari, Staz. sperim. agrar. ital. **37**, 909; Chem. Centralbl. **1905**, I, 544.

[2]) Euler, Pflanzenchemie **1908**.

[3]) Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, Heft 3, S. 169 [1910].

aus. Durch 5malige Wiederholung dieses Verfahrens erhält man ein analysenreines, aschenfreies Phykoerythrin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in reinem Wasser, jedoch leicht löslich bei Zusatz eines Neutralsalzes oder geringer Mengen Alkali; schon glatt löslich in einer 0,01 proz. Sodalösung. Unlöslich ferner in Alkohol, Äther, Chloroform, Amylalkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Phykoerythrin läßt sich aber auch wieder ausfällen aus seiner Lösung durch Zusatz einer äußerst kleinen Menge von Mineralsäure, bei Überschuß von Säure wieder Lösung (überschüssige Mineralsäure soll jedoch die Moleküle spalten). Vollkommene Ausfällung bei Zusatz von Ammonsulfat bis zur halben, oder von Magnesiumsulfat bis zur vollen Sättigung. Ebenfalls gefällt wird es bei der Dialyse. Lösung carminrot, orangegelbe Fluorescenz. Durch Einwirkung von Licht wird die Lösung entfärbt, im Dunkeln hält sie sich lange, wenn sie durch ein Antisepticum vor Verwesung geschützt ist[1]). Wärme bewirkt Abnahme der Fluorescenz, die aber wieder erscheint nach dem Abkühlen, bei ca. 90° vollkommene Fällung. Durch Säure wird die Fluorescenz zerstört und die Farbe der Lösung geht von Rot in Rotviolett über, mit Laugen wird die Fluorescenz ebenfalls zerstört und die Farbe der Lösung wird gelb, auf Zusatz von verdünnter Säure aber wieder rot.

Spektroskopische Untersuchung: Die Lösung hat 3 Absorptionsbänder, 2 zwischen *D* und *E* und eins zwischen *E* und *F*; aber näher bei *F*. Das erste Band ist am stärksten, das letzte am schwächsten.

Band I. Maximum bei $\lambda = 569$—$565\ \mu\mu$
Band II. Maximum bei $\lambda = 571$—$587\ \mu\mu$
Band III. Maximum bei $\lambda = 498$—$492\ \mu\mu$

Verdauungsprobe: Durch Pepsin wird die Eiweißkomponente abgespalten, die Farbstoffkomponente bleibt unverändert und läßt sich mit Amylalkohol ausziehen mit rotvioletter Farbe. Desgleichen mit Trypsin.

Krystallsystem: Hexagonale Prismen mit querabgeschnittenen Enden, oft auch Krystalle mit Pyramidenflächen. Die Krystalle sind mikroskopisch klein.

Reaktionen: Die Krystalle zeigen die Eiweißreaktionen, so die Hellersche Probe, die Millonsche Reaktion, die Xanthoproteinsäurereaktion und die Biuretreaktion.

Das Phykoerythrin kommt in der Alge Ceranium rubrum neben Phykocyan vor, doch überwiegt der Gehalt an Phykoerythrin.

Das Phykocyan.[2])

Mol.-Gewicht unbekannt.

Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: Hauptsächlich in Ceranium rubrum (Huds.) Ag.

Darstellung: Aus den Mutterlaugen der Phykoerythrinausfällungen. Durch Zusatz von wenig Ammonsulfat fallen nochmals Phykoerythrinkrystalle aus, dann wird mit viel Ammonsulfat versetzt, das ausgefallene Phykocyan aufgelöst und wieder mit ein wenig Ammonsulfatlösung das Phykoerythrin ausgefällt. So erhält man nach mehrmaligem Wiederholen ein analysenreines Phykocyan.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslichkeitsverhältnisse wie beim Phykoerythrin, hingegen wird bei der Ausfällung vollständig gefällt bei Zusatz von Ammonsulfat bis zu knapp halber Sättigung und bei Magnesiumsulfat bis zu knapp voller Sättigung. Die schwach alkalische Lösung ist im durchfallenden Lichte indigoblau und zeigt im auffallenden Lichte dunkelcarminrote Fluorescenz. Eine neutrale Lösung zeigt keine Fluorescenz. Gegen Licht verhält sie sich analog der Phykoerythrinlösung, ist indessen empfindlicher gegen diffuses Tageslicht. In der Wärme wird die neutrale Lösung bei 82° vollkommen koaguliert, bei Säurezusatz sinkt die Koagulationstemperatur ziemlich. Gegenüber Pepsin und Trypsin analog dem Phykoerythrin. Durch Säure wird die Fluorescenz zerstört und die Lösung wird violett.

Nach Molisch[3]) sollen drei Krystallmodifikationen existieren.

Reaktionen: Die gleichen Eiweißreaktionen wie das Phykoerythrin.

---

[1]) Schütt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 307 [1888]. — Molisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **19**, 184 [1894].

[2]) Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, Heft 3, S. 169 [1910].

[3]) Molisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **20**, 133 [1895].

Spektroskopische Untersuchung: 2 Absorptionsbänder, eines zwischen *C* und *D* im Orange, das andere zwischen *D* und *E* im Grün.

Band I. Maximum zwischen $\lambda = 618—613\ \mu\mu$
Band II. Maximum zwischen $\lambda = 553—549\ \mu\mu$

Nach Molisch[1]) noch ein anderes **blaues Phykocyan** einer Oscillariaart mit nur einem Absorptionsband zwischen *D* und *E* und ein **blauviolettes Phykocyan** von Oscillaria limosa Agardh, das sich ebenso verhält. Das **violette Phykocyan** von Scytonema Hofmanni Agardh und das **Phykocyan** von Peltigera canina L. haben 2 Bänder zwischen *D* und *E*.

Das Phykoporphyrin.[2])

Mol.-Gewicht unbekannt.
Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: Im Zellsaft von Zygnema purpureum.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotviolettes Pigment. Wird von Alkalien gelbrot, von Säuren blaugrün gefärbt.

Das Phykophäin.[3])

Mol.-Gewicht unbekannt.
Zusammensetzung unbekannt.

Vorkommen: In Braunalgen. Fucus vesiculosus, Laminaria saccharina.

Darstellung: Durch Abkochen oder langandauernde Maceration dieser Algen mit Leitungswasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe Lösung. Absorptionsband zwischen 480 und 500 $\mu\mu$. Das Phykophäin ist aber jedenfalls ein postmortales Artefakt dieser Algen.

---

1) Kylin, Zeitschr. f. physiol. Chemie **69**, 231 [1910].
2) Lagerheim, Botan. Centralblatt **1895**.
3) Tswett, Berichte d. Deutsch. botan. Gesellschaft **24**, 235 [1906].

Tierische Farbstoffe.

A. Blutfarbstoffe.

Von

B. v. Reinbold-Kolozsvár.

Hämoglobin, Oxyhämoglobin.

Der rote Farbstoff der roten Blutkörperchen der Wirbeltiere und des Blutes resp. der Hämolymphe zahlreicher niederer Tiere; ein Proteid, welches als prosthetische Gruppe Hämochromogen, resp. Hämatin, (beziehungsweise eine bei der Spaltung Hämatin liefernde Gruppe) als Eiweißkern einen histonartigen Körper, das Globin, enthält. Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung, in der Krystallform und Krystallwassergehalt weisen auf die chemische Verschiedenheit der „Hämoglobine" verschiedener Tierarten hin. Zahlreiche gemeinschaftliche Eigenschaften sprechen dagegen dafür, daß die „Hämoglobine" verschiedener Tiere sich physiologisch doch einheitlich verhalten.

Das Hämoglobin kommt im Blute lebender Tiere seiner physiologischen Rolle entsprechend stets in zwei Formen, und zwar als Hämoglobin (reduziertes Hämoglobin resp. Phlebin, vorwiegend im venösen Blute) und Oxyhämoglobin (resp. Arterin, vorwiegend im arteriellen Blute) vor. Die beiden Stoffe sollen daher, um Wiederholungen zu vermeiden, parallel behandelt werden.

Elementare Zusammensetzung des Oxyhämoglobins.

Tierart	C	H	N	S	Fe	O	P *	Autor
Hund	53,85	7,32	16,17	0,39	0,43	21,84	—	F. Hoppe-Seyler[1])
Eichhörnchen . .	54,09	7,39	16,09	0,59	0,40	21,44	—	F. Hoppe-Seyler[1])
Meerschweinchen .	54,12	7,36	16,78	0,58	0,48	20,68	—	F. Hoppe-Seyler[1])
Gans	54,26	7,10	16,21	0,54	0,43	20,69	0,77 P_2O_5	F. Hoppe-Seyler[1])
Pferd	54,87	6,97	17,31	0,65	0,47	—	—	Kossel[2])
Hund	54,00	7,25	16,25	0,63	0,42	21,45	—	Otto[3])
Schwein	54,17	7,38	16,23	0,660	0,430	21,360	—	Otto[3])
Pferd	54,76	7,03	17,28	0,67	0,45	19,81	—	Otto[4])
Pferd	54,40	7,20	17,61	0,65	0,47	19,67	—	Bücheler[5])
Rind	54,66	7,25	17,70	0,477	0,40	19,543	—	Hüfner[6])
Schwein	54,71	7,38	17,43	0,479	0,399	19,602	—	Hüfner[6])
Hund	53,91	6,62	15,98	0,542	0,333	22,62	—	Jaquet[7])
Hund	54,57	7,22	16,38	0,568	0,336	20,93	—	Jaquet[8])
Huhn	52,47	7,19	16,45		0,3353	22,5	0,1973	Jaquet[8])

[1]) F. Hoppe-Seyler, Archiv f. pathol. Anat. **29**, 598 [1860].
[2]) A. Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 149 [1878].
[3]) J. G. Otto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**. 57 [1882].
[4]) J. G. Otto, Archiv f. d. ges. Physiol. **31**, 240 [1883].
[5]) Bücheler, Inaug.-Diss. Tübingen 1883; s. bei G. Hüfner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 358 [1884].
[6]) G. Hüfner, Beiträge zur Physiologie. Festschrift für C. Ludwig. Leipzig 1887. S. 74.
[7]) A. Jaquet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 285 [1888].
[8]) A. Jaquet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 289 [1889].

Berichtigungen.

S. 190, Zeile 7 von unten: „H. Koeppe" anstatt „A Koeppe" zu lesen.
S. 193, Zeile 13 von unten: anstatt „1906" „1906 Suppl." zu lesen.
S. 193, Zeile 10 von unten: anstatt „1895" „Journ. of Physiol. 16, 468 [1894]" zu lesen.
S. 196, Zeile 9 von unten: „433" anstatt „483" zu lesen.
S. 198, Zeile 27 von unten: A_0 und A_0' sind verwechselt.
S. 198, Zeile 19 von unten: „Ville" anstatt „Vile" und „E. Derrien" anstatt „R. Derrien" zu lesen.
S. 198, Zeile 10 von unten: „140" anstatt „40" zu lesen.
S. 199, Zeile 5 von unten: „[1899]" anstatt „1889" zu lesen.
S. 201, Zeile 13 von unten: „2123" anstatt „226" zu lesen.
S. 203, Zeile 17 von unten: „12, 349" anstatt „49, 472" zu lesen.
S. 203, Zeile 15 von unten: „132" anstatt „133" zu lesen.
S. 204, Zeile 11 von unten: „[1896]" anstatt „1906" zu lesen.
S. 205, Zeile 11 von unten: „[1902]" anstatt „[1904]" zu lesen.
S. 206, Zeile 5 von unten: „[1909]" anstatt „[1905]" zu lesen.
S. 209, Zeile 3 von unten: „298" anstatt „306" zu lesen.
S. 212, Zeile 8 von oben: „2,685 ccm" anstatt „2,685 g" zu lesen.
S. 212, Zeile 16 von unten: „469" anstatt „659" zu lesen.
S 212, Zeile 6 von unten: „505" anstatt „503" zu lesen.
S. 213, Zeile 11 von unten: „111" anstatt „11" zu lesen.
S. 215, Zeile 6 von oben. „$Hb\langle^{OH}_{OH}$ [2)4)]" anstatt „$Hb\langle^{OH}_{OH.}$ [4)5)]" zu lesen.
S. 215, Zeile 14 von oben „Aus Kohlenoxydhämoglobin unter Kohlenoxydentweichung durch Ferricyankali (A. Bertin-Sans u. J. Moitessier, Compt rend. de l'Acad. des Sc. 113, 210 [1891])" einzuschalten.
S. 216, Zeile 2 von oben: „Alloxan" zu streichen.
S. 216, Zeile 5 von unten: „Falck" anstatt „Talck" zu lesen.
S. 217, Zeile 4 von unten: „1901 Suppl." anstatt „1901" zu lesen.
S. 217, Zeile 5 von unten und Zeile 2 von unten „E. Derrien" anstatt „R. Derrien" zu lesen.
S. 218, Zeile 7 von unten: „19, 435" anstatt 19, 354" zu lesen.
S. 218, Zeile 5 von unten: „Archiv f. d. ges. Physiol." anstatt „Archiv f. Anat. u. Physiol." zu lesen.
S. 218, Zeile 4 von unten: „7" anstatt „75" zu lesen.
S. 219, Zeile 18 von unten: „E. Derrien" anstatt „R. Derrien" zu lesen.
S. 222, Zeile 16 von unten: „Ser. 2, 46, Nr. 11" anstatt „[2] 46" zu lesen.
S 224, Zeile 1 von unten: „II, 928" anstatt „I 928" zu lesen.
S. 228, Zeile 13 von unten: „J. Zaleski" anstatt „M. Nencki und J. Zaleski" zu lesen. Nach „[1904]": „37, 54 [1902]" einzuschalten.
S. 228, Zeile 12 von unten: „40, 2021 [1907]; Zeitschr. f. physiol. Chemie 66, 166 [1910]" anstatt „43, 370 [1910]" zu lesen.
S. 228, Zeile 11 von unten: „205" anstatt „202" zu lesen.
S. 229, Zeile 9 von oben soll heißen: „Das Verdauungshämatin soll nach Zeynek[4]) dem ursprünglichen Zustande der chromophoren Gruppe des Blutfarbstoffs entsprechen. Küster[3]) bezeichnet es als α-Hämatin, während das durch Alkali aus Hämin gewonnene Hämatin ein polymerisiertes Produkt darstellt und von Küster als β-Hämatin bezeichnet wird.
S. 230, Zeile 1 u. 2 von unten: „35, 140 [1906]" anstatt „34, 505 [1905]" zu lesen.
S. 231, Zeile 9 von unten: „435" anstatt „354" zu lesen.
S. 234, Zeile 16 von unten: anstatt „Dehydrohämatin" „Dehydrochloridhämin" zu lesen.
S. 234, Zeile 7 von unten: „165" anstatt „166" zu lesen.
S. 239, Zeile 10 von unten: „2960" anstatt „2860" zu lesen.
S. 242, Zeile 14 von unten: „42, 3253" anstatt „43, 3254" zu lesen.
S. 242, Zeile 4 von unten: „423" anstatt „433" zu lesen.
S. 242, Zeile 4 von unten: „Schultze" anstatt „Schulze" zu lesen.
S. 243, Zeile 12 von oben: „2 H_2O" anstatt „H_2O" zu lesen.
S. 243, Zeile 12 von unten: „425" anstatt „445" zu lesen.
S. 255, Zeile 1 von unten: „L. Marchelewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie 56, 316 [1908]" nach „10, 437 [1908]" einzuschalten.
S. 267, Zeile 6 von oben: „Hämatinsäure" anstatt „Hamatinsäuren" zu setzen.
S, 275, Zeile 1 von unten: nach „1898"; „W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie 345, 1 [1906]" einzuschalten
S. 277, Zeile 20 von unten: „1268" anstatt „1275" zu lesen.
S. 278, Zeile 30 von unten: „525" anstatt „527" zu lesen
S. 278, Zeile 5 von unten: „S. Capranica" anstatt „H. Capranica" zu lesen.
S. 278, Zeile 3 von unten: „381" anstatt „17" zu lesen.
S. 282, Zeile 7 von unten: „192" anstatt „195" zu lesen.
S. 287, Zeile 8 von unten: „271" anstatt „275" zu lesen.
S. 288, Zeile 14 von unten: „O. Neubauer" anstatt „M. Neubauer" zu lesen.
S. 289, Zeile 17 von oben und Zeile 6 von unten: „G. Hoppe-Seyler" anstatt „Huppert u. Müller" zu lesen.
S. 290. Zeile 4 von unten: „Bogomolow" anstatt „Bogomilow" zu lesen.
S. 292. Zeile 1 u. 2 von unten: „70" anstatt „207" zu lesen.

40. 12. 21. 5.



Tierart	C	H	N	S	Fe	O	P *	Autor
Pferd	54,4	7,25	17,51	0,449	0,393	19,85	—	Jutt[1])
Pferd	54,56	7,15	17,33	0,43				Schulz[2])
Pferd	54,75	6,98	17,35	0,42	0,38	20,12	—	Abderhalden[3])
Thalassochelys corticata	54,77	6,99	17,07	0,38	0,41		0,0059	Bardachzi[4])
Gans	54,11	6,83	16,58	0,65	0,51		Spuren	Abderhalden u. Medigreceanu[5])
Katze	54,60	7,25	16,52	0,62	0,35	20,66	—	Abderhalden[6])

* Der P-Gehalt der Hämoglobinpräparate aus Vogelblut ist nach Y. Inoko[7]) und Abderhalden und Medigreceanu[5]) auf eine Verunreinigung mit Nucleoproteiden zurückzuführen.

Eisengehalt des Oxyhämoglobins nach den am meisten verläßlichen Bestimmungen:

Hund	0,335%	Zinoffsky[8])
Hund	0,333	Jaquet[9])
Hund	0,336	Jaquet[10])
Huhn	0,335	Jaquet[10])
Rind	0,337	Butterfield[11])
Mensch	0,335	Butterfield[11])

Empirische Formel des Oxyhämoglobins:

Pferd	$C_{712}H_{1130}N_{214}S_2FeO_{245}$	Zinoffsky[8])
Hund	$C_{758}H_{1203}N_{195}S_3FeO_{218}$	Jaquet[10])
Pferd	$C_{648}H_{1040}N_{178}S_2FeO_{177}$	Jutt[1])
Rind	$C_{759}H_{1208}N_{210}S_2FeO_{204}$	Gamgee[12]).

Molekulargewicht 16669 (Jaquet)[10]), 16721—16655[13]). Es soll nach W. Reid[14]) ein Vielfaches dieses Wertes betragen, während die verläßlichen osmometrischen Versuche von Hüfner und Gansser[15]) auf ein Molekulargewicht von dieser Größenordnung hinweisen.

Die Unterschiede der Angaben verschiedener Autoren über die elementare Zusammensetzung, empirische Formel und Molekulargröße des Hämoglobins verschiedener Herkunft dürfen nur mit Vorbehalt auf eventuelle chemische Unterschiede des reinen Hämoglobins verschiedener Tiere bezogen werden. Die Verunreinigung der Präparate läßt sich bei der Darstellung kaum vermeiden, und sogar dem umkrystallisierten Oxyhämoglobin können nach Abderhalden noch etwa 15% fremdes Eiweiß anhaften.

Vorkommen: In den roten Blutkörperchen sämtlicher Wirbeltiere. In Blutkörperchen ähnlichen Gebilden des Blutes vom Mollusken Solen legumen[16]), in der perivasculären Flüssigkeit des Molluskoiden Phoronis und der Vermesarten Glycera, Capitella[16]), Drepanophorus[17]),

---

[1]) J. Jutt, Inaug.-Diss. Dorpat 1894; Chem. Centralbl. **1895**, II, 683; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **25**, 128 [1896].
[2]) Fr. N. Schulz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 469 [1898].
[3]) E. Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 484 [1903].
[4]) F. Bardachzi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 465 [1906].
[5]) E. Abderhalden u. F. Medigreceanu, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 165 [1909].
[6]) E. Abderhalden, Lehrbuch der physiol. Chemie. 1909. S. 736.
[7]) Y. Inoko, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 57 [1893].
[8]) O. Zinoffsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 16 [1885].
[9]) A. Jaquet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 285 [1888].
[10]) A. Jaquet, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 289 [1889].
[11]) E. E. Butterfield, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 173 [1909].
[12]) A. W. Gamgee, berechnet nach Hüfners Analysen. Schäfers Textbook of physiology Young J. Pentland Edinburgh-London **1**, 203 [1898].
[13]) Th. B. Osborne, Zeitschr. f. analyt. Chemie **41**, 35 [1902].
[14]) E. W. Reid, Journ. of Physiol. **33**, 12 [1905].
[15]) G. Hüfner u. E. Gansser, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1907**, 209.
[16]) E. Ray Lankester, Proc. Roy. Soc. **21**, 70 [1872].
[17]) A. A. W. Hubrecht, Niederländ. Archiv f. Zoologie **2**, Heft 3; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **6**, 92 [1977].

Arenicola piscatorum, Eunice, Nereis, Terebella nebulosa und Lumbricus terrestris[1]). Ferner frei aufgelöst in den Gefäßflüssigkeiten von gewissen Dipterenlarven[2]), von verschiedenen Chaetopoden[3]) und Nemertineen (Meckelia)[4]), von gewissen Egeln (Nephelys, Hirudo)[5]), von einigen Turbellarien[5]) (Syndesmis Echinorum)[6]), von der Schnecke Planorbis vom Lamellibranchiaten Arca tetragona[6]), von den Crustaceen, Cheirocephalus[5]), Lernanthropus, Clavella[7]), Apus productus und cancriformis, Daphnia und Cypris[8]), vom Echinodermen[9]) Ophiactis virens[6]), von Tunicaten, ferner in allen quergestreiften Muskeln der Säugetiere, wahrscheinlich auch aller Vögel und vieler Reptilien, in den Muskeln der Rückenfinne vom Hippocampus, im Herzmuskel aller Vertebraten, im glatten Muskelgewebe des Rectums bei Menschen, in den Pharynxmuskeln gewisser Gasteropoden (Limneus, Paludina, Littorina, Patella, Chiton, Aplysia) und bei Vermesarten (Aphrodite aculeata). In der rot gefärbten Ganglienkette von Aphrodite aculeata, sowie von Meckelia[5]).

Das Hämoglobin ist im Tierreiche zweifellos noch viel weiter verbreitet. Der Blutfarbstoff zahlreicher niederer Tiere ist vom Hämoglobin nicht zu unterscheiden[1]). Das Hämoglobin kann außerdem unter pathologischen Umständen im Blutplasma in verschiedenen Transsudaten, Exsudaten und Sekreten höherer Tiere vorkommen. Verschiedene Zeichen scheinen darauf hinzuweisen, daß das Hämoglobin sich innerhalb der intakten roten Blutkörperchen nicht in freiem Zustande, sondern an irgendeine Substanz des Blutkörperchenstroma, vielleicht an Lecithin gebunden vorfindet. Der rote Farbstoff der intakten Blutkörperchen wurde von Hoppe-Seyler Arterin (in den Arterien) resp. Phlebin (in den Venen), von Bohr Oxyhämochrom resp. Hämochrom genannt. Die Richtigkeit dieser Unterscheidung steht nicht über alle Zweifel. Es ist möglich, daß die Unterschiede, welche im Verhalten des Blutes und der Hämoglobinlösungen beobachtet wurden, sich auf die Verschiedenheit des physikalischen Zustandes des Hämoglobins in beiden Fällen zurückführen lassen[10]).

Krystallinisches Hämoglobin wurde von Grützner[11]) im Ixodes ricinus gefunden, nachdem dieser sich mit Wirbeltierblut vollgesogen hat. Der Hämoglobingehalt des Blutes verschiedener Tiere und verschiedener Gefäßbezirke wechselt nach Krüger[12]) zwischen 5,12 bis 13,67%. Dhéré[13]) berechnete den Hämoglobingehalt des Blutes vom Planorbis corneus aus dem Eisengehalt zu 1,67 g, colorimetrisch zu 1,43 g pro Deziliter.

Abderhalden[14]) gibt für den Hämoglobingehalt des Blutes verschiedener Tiere pro 1000 Gewichtsteile folgende Werte an:

Rind	103,10
Stier	106,4
Schaf I	92,9
Schaf II	102,8
Ziege	112,58
Pferd I	166,9
Pferd II	125,8

[1]) J. A. Velichi, Diss. Berlin 1900; Jahresber. über d. Fortschr. d. Tierchemie **31**, 595 [1902].
[2]) A. Rollet, Sitzungsber. d. Wiener Akad. II, **44**, 615 [1861].
[3]) Nawrocki [1867], P. Regnard u. R. Blanchard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [7] **4**, 197 [1883]; Jahresber. über d. Fortschr. d. Tierchemie **13**, 319 [1884].
[4]) A. A. W. Hubrecht, Niederländ. Archiv f. Zoologie **2**, Heft 3; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **6**, 92 [1877].
[5]) E. Ray Lankester, Proc. Roy. Soc. **21**, 70 [1872].
[6]) Ch. Cuénot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 127 [1892].
[7]) van Beneden [1873], Zoolog. Anzeiger **3**, 35, 55 [1880].
[8]) P. Regnard u. R. Blanchard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [7] **4**, 197 [1883]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **13**, 319 [1884].
[9]) Foettinger, Archive de Biologie **1**, 405 [1880].
[10]) Schuurmans-Stekhoven, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 296 [1901]. — A. Koeppe, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 33 [1903]; **107**, 183 [1905]. — D. Rywosch, Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 263 [1906].
[11]) P. Grützner, Deutsche med. Wochenschr. **28**, 555 [1902].
[12]) F. Krüger, Zeitschr. f. Biol. **26**, 452 [1889].
[13]) Ch. Dhéré, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1162 [1903].
[14]) E. Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 527 [1897]; **25**, 67 [1898].

Schwein	142,2
Kaninchen	123,5
Hund I	133,4
Hund II	145,6
Katze	143,2

Bei Katzen schwankt der Hämoglobingehalt des Blutes zwischen 8,92—17,46%, bei Kälbern zwischen 5,67—15,70% [1]). Beim Manne ist der Hämoglobingehalt des Blutes stets etwas höher als beim Weibe[2]).

Mann	Weib	Beobachter
13,58%	12,63%	Preyer
13,77	12,59	Otto
14,16	13,10	Lichtenstern
12,28	10,21	Wiskemann.

Er sinkt in Fällen von Anämia perniciosa bis auf 2,57—2,93% und steigt bei Hyperglobulie bis auf 26,99% [1]). Das Blut der Neugeborenen ist gleich nach der Geburt reicher an Hämoglobin als am Ende der Säugeperiode[3]).

Für den Hämoglobingehalt der roten Blutkörperchen gibt Abderhalden[4]) folgende Werte pro 1000 Gewichtsteile Blutkörperchen an:

Rind	316,74
Stier	318,27
Schaf I	303,29
Schaf II	322,05
Ziege	324,02
Pferd I	315,08
Pferd II	316,31
Schwein	326,82
Kaninchen	331,90
Hund I	327,52
Hund II	328,81
Katze	329,95

Nach Jüdell[5]) und Hoppe-Seyler[6]) fallen auf 100 g Trockensubstanz der Blutkörperchen beim Menschen 86,79—94,3, beim Hunde 86,5, beim Igel 92,25, bei der Gans 62,65, bei der Ringelnatter 46,7 g Hämoglobin.

Nach Küsters[7]) Berechnungen sollen in jedem Blutkörperchen des Menschen 24×10^{-8} mg Hämoglobin enthalten sein.

Bildung: Das Hämoglobin bildet sich im Hühnerembryo auf Kosten des im Eidotter enthaltenen Hämatogens (s. dort)[8]). Im Hühnerembryo konnte Ascarelli[9]) am 13., H. U. Kobert[10]) am 4. Tage der Bebrütung Hämoglobin durch die Darstellung von Hämin nachweisen. Das neugeborene Säugetier bringt einen gewissen Vorrat an Hämoglobin oder Hämoglobingeneratoren mit sich[3]). Die spätere Bildung des Hämoglobins bleibt aus, wenn die Nahrung keine Eisenverbindungen enthält[11]). Die Verabreichung von Eisensalzen (auch anorganischen) befördert die Hämoglobinbildung[12]).

---

1) H. Aron u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1906**, Suppl., 128.
2) J. G. Otto, Archiv f. d. ges. Physiol. **36**, 40ff. [1885].
3) E. Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 500 [1902].
4) E. Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 521 [1897]; **25**, 67 [1898].
5) G. Jüdell, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1868. S. 386.
6) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1868. S. 391.
7) W. Küster, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, Heft 6 [1908].
8) G. Bunge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 49 [1889]. — C. Hugounenq u. A. Morel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1065 [1905]; Lyon médical **1905**, 1045.
9) A. Ascarelli, Moleschotts Untersuchungen **15**, 255 [1894].
10) H. U. Kobert, Inaug.-Diss. Rostock. Stuttgart 1901.
11) M. Iljascheff, Inaug.-Diss. (russ.) 1901; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **31**, 255 [1902].
12) Vgl. Abderhalden. Lehrbuch der physiol. Chemie. 1909. S. 505ff.

Wo das Hämoglobin sich bildet, ist nicht festgestellt. Von Krüger[1]) wurde die Milz als eine Bildungsstelle des Hämoglobins erkannt.

Das nach Aderlässen sich frisch bildende Hämoglobin soll nach Gallerani[2]) vom fertigen Hämoglobin abweichende Lichtabsorption zeigen. Es wäre daraus zu schließen, daß die Bildung des Hämoglobins stufenweise vor sich geht.

Die Bildung der roten Blutkörperchen und die des Hämoglobins sind voneinander gewissermaßen unabhängige Vorgänge, indem die erste durch As-Präparate, die zweite durch Eisenpräparate befördert wird[3]).

Darstellung des reduzierten Hämoglobins: Das reduzierte Hämoglobin rein darzustellen und zu isolieren, ist noch nicht gelungen. Es scheidet sich aus sehr konz. Lösungen krystallinisch aus[4]). Man erhält nach Hüfner[5]) große [sogar 1—2 cm lange[6])] Krystalle, wenn man Blut in zugeschmolzenem Rohre faulen und dann an einem kalten Orte längere Zeit ruhig stehen läßt.

Nach Gscheidlen[7]) läßt man das defibrinierte Blut in zugeschmolzenem Rohre im Brutschrank bis zur völligen Reduktion faulen. Ein Tropfen der Lösung liefert am Objektträger mit einem Deckglase luftdicht bedeckt in kurzer Zeit Krystalle von beträchtlicher Größe.

Eine reichliche Ausscheidung von Hämoglobinkrystallen ist nach Nencki und Sieber[8]) zu erreichen, wenn man eine wässerige Lösung von Oxyhämoglobin (aus Pferdeblut) in zugeschmolzenem Rohre bei 20—25° C bis zur völligen Reduktion des Blutfarbstoffes aufhebt und dann — unter sorgfältigem Abschluß des Sauerstoffs — Alkohol zutreten läßt.

Nach Wedl und Donogány[9]) löst man das eingetrocknete und gepulverte Blut in einer 5—10 proz. Schwefelammonlösung und setzt Pyrogallussäure zu. In 10—12 Stunden scheiden sich Hämoglobinkrystalle, besonders schön aus Pferde-, Katzen- und Kaninchenblut (bis zu 1 cm Länge) aus.

Die synthetische Darstellung des Hämoglobins aus seinen Zersetzungsprodukten wurde von Preyer[10]) und von Bertin-Sans und Moitessier[11]) versucht.

Physikalische und chemische Eigenschaften des reduzierten Hämoglobins: Lange, prachtvoll dunkelrote, doppeltbrechende, sehr ausgesprochen pleochromatische[12]) Nadeln (aus Menschenblut)[5]), rhombische Prismen und holoedrische Tafeln[13]), welche sich bei Luftzutritt leicht in rhombische Prismen umwandeln. Die Krystalle sind sehr wenig beständig, sie zerfließen an der Luft und wandeln sich in Oxyhämoglobin um. Leichter löslich in Wasser als die entsprechenden Oxyhämoglobinkrystalle. Die Lösungen sind dichroitisch, in dicken Schichten dunkel kirschrot, in dünnen Schichten grünlich. Ihr Absorptionsspektrum zeigt einen diffusen Absorptionsband bei $\lambda = 596$—$543\ \mu\mu$[14]) mit einem Maximum bei $\lambda = 555\ \mu\mu$[15]) resp. $559\ \mu\mu$[16]). Ein zweiter, photographisch nachweisbarer oder mit fluorescierendem Okular

---

[1]) F. Krüger, Zeitschr. f. Biol. **26**, 452 [1889].

[2]) Gallerani, Archivio per le scienze medicale **1901**, Heft 1; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **31**, 145 [1902].

[3]) F. Aporti, Lo sperimentale **53**, 274 [1899]; Centralbl. f. inn. Medizin **21** [1900]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **29**, 155 [1900]; **30**, 190 [1901].

[4]) W. Kühne, Archiv f. pathol. Anat. **34**, 423 [1865]. — A. Rollet, Sitzungsber. d. Wiener Akad. III. Kl., **52** [2], 260 [1866].

[5]) G. Hüfner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **4**, 382 [1880].

[6]) E. Abderhalden, Lehrbuch der physiol. Chemie. 2. Aufl. 1909. S. 738.

[7]) R. Gscheidlen, Archiv f. d. ges. Physiol. **16**, 421 [1878].

[8]) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 410 [1886].

[9]) Z. Donogány, Mathematikai és természet-tudományi Értesitö **11**, 262 [1893]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **23**, 126 [1894].

[10]) W. Preyer, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1871**, 145.

[11]) H. Bertin-Sans u. J. Moitessier, Bulletin de la Soc. chim. Mai 1893. — M. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2878 [1896].

[12]) A. Ewald, Zeitschr. f. Biol., N. F. **4**, 459 [1886].

[13]) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **19**, 410 [1886]. — M. Uhlik, Archiv f. d. ges. Physiol. **104**, 64 [1904].

[14]) E. Ziemke u. F. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl., 177.

[15]) E. Formánek, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 505 [1901].

[16]) Fr. Müller, Oppenheimers Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere. Jena 1909; nach Rost, Franz u. Heise.

zu beobachtender Streifen (Sorets Band) liegt bei $\lambda = 430$—$393\ \mu\mu$ [1]), resp. bei $\lambda = 426{,}0\ \mu\mu$ [2]). Nach Hiller[3]) liegt auch im ultravioletten Teil des Spektrums ein Streifen. Über die Spektroskopie des reduzierten Hämoglobins siehe auch bei Grabe[4]), Lewin[5]) und Naumann[6]). Eine graphische Darstellung des Absorptionsspektrums s. bei Rollett[7]).

Spektrophotometrische Konstanten nach Hüfner[8]).

$$A_r \text{ (in der Spektralgegend } \lambda = 554\text{—}565\ \mu\mu) = 0{,}001354$$

$$A'_r \text{ (in der Spektralgegend } \lambda = 531{,}5\text{—}542{,}5\ \mu\mu) = 0{,}001778$$

$$\frac{\varepsilon'_r}{\varepsilon_r} = 0{,}7617.$$

Durch die Einwirkung von Formaldehyd kommt an der Stelle des ursprünglichen verwaschenen Streifens bei $\lambda = 559\ \mu\mu$ ein scharfer dunkler Streifen zum Vorschein[9]). Wird die Lösung mit Luft geschüttelt, so erscheint das Spektrum des Oxyhämoglobins (auch in Gegenwart von Formaldehyd).

Das „reduzierte" Hämoglobin geht mit molekularem Sauerstoff in eine lockere Verbindung (Oxyhämoglobin) ein. Bei der Sättigung von 1 g Hämoglobin bei Atmosphärendruck mit Sauerstoff werden 0,678 cal. frei[10]).

Die Sauerstoffkapazität des Hämoglobins, d. h. die maximale Menge Sauerstoff, welche von 1 g Hämoglobin bei Atmosphärendruck aufgenommen werden kann, beträgt nach Hüfner[11]) 1,34 ccm, nach Masing und Siebeck[12]) 1,18 ccm (gemessen bei 0° und 760 mm Hg Druck), entsprechend 1 Mol. O_2 auf je 1 Atom Fe. Auf Grund der nahezu übereinstimmenden Resultate der Eisenbestimmungen im Hämoglobin aus Hunde-, Pferde-, Schweine-, Kaninchen-, Hühner- und Menschenblut kann ein einheitliches Verhalten des Hämoglobins der höheren Tiere bezüglich seiner Molekulargröße und Sauerstoffkapazität angenommen werden. Die Sauerstoffkapazität des Hämoglobins wird von einem Teile der Autoren für keine konstante Größe gehalten[13]). Nach de Saint-Martin[14]) sollen beim Menschen Abweichungen vom Hüfnerschen Werte nach unten vorkommen. Nach Hasselbach[15]) soll die Sauerstoffkapazität auch unter dem Einflusse des Lichtes abnehmen.

Die Sauerstoffaufnahme wird durch die Gegenwart von Kohlensäure bei niedrigem Drucke dieses Gases unbedeutend, bei hohem Drucke beträchtlich gehindert[16]). Konz. Hämoglobinlösungen nehmen bei demselben Partiardruck des Sauerstoffs weniger Sauerstoff auf als verdünnte[17])[18]).

---

1) A. D'Arsonval, Archive de Physiol. norm. et pathol. **22**, 340 [1890]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **20**, 84 [1891].

2) A. W. Gamgee, Zeitschr. f. Biol. **34**, 505 [1897].

3) R. Hiller, Diss. Rostock 1904; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**. 140 [1906].

4) H. Grabe, Inaug.-Diss. Dorpat 1892; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **22**. 87 [1893].

5) L. Lewin, Zeitschr. f. analyt. Chemie **37**, 469 [1898].

6) F. L. Naumann, Inaug.-Diss. Leipzig 1902; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**. 182 [1904].

7) A. Rollett, Hermanns Handb. d. Physiol. **4**, I; 57 [1880].

8) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 140.

9) B. Tollens, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1426 [1901].

10) S. Torup, Upsala Läkaref. Förh. (N. F.) **11**, Suppl.; Hammarsten-Festschrift Nr. 20 [1906].

11) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 130.

12) E. Masing u. R. Siebeck, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **99**, 130 [1910[.

13) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, 130. — H. Aron u. F. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1906**, 109. — Chr. Bohr, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **111**, 195, 243 [1890]; Centralbl. f. Physiol. **4**, 249, 254 [1890]; Skand. Archiv f. Physiol. **3**, 76, 101 [1892]. — Chr. Bohr u. S. Torup, Skand. Archiv f. Physiol. **3**, 69 [1892]. — J. Bock, Diss. Köbenhavn 1895; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **25**, 437 [1896]. — J. Haldane u. J. L. Smith, Journ. of Physiol. **16**, 468 [1895]. — F. Tobiesen, Skand. Archiv f. Physiol. **6**, 273 [1895]. — A. Krogh, Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 390 [1904]. — Vgl. auch B. v. Reinbold, Verhandl. d. XVI. internat. med. Kongresses in Budapest, II. Abt., 91 ff. [1909].

14) L. G. de Saint-Martin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 506 [1900].

15) K. A. Hasselbach, Upsala Läkaref. Förh. (N. F.) **11**, Suppl.; Hammarsten-Festschrift Nr. 5.

16) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **4**, 249 [1890].

17) Chr. Bohr, Experimentelle Untersuchungen über die Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes. Kopenhagen 1885; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **16**, 114 [1887].

18) Chr. Bohr u. S. Torup, Skand. Archiv f. Physiol. **3**, 69 [1892].

Die Größe der Sauerstoffaufnahme einer Hämoglobinlösung hängt ceteris paribus vom Partiardruck des Sauerstoffes ab. Sie steigt bis etwa 10 mm Hg Druck sehr rasch an; die Sättigungskurve nähert sich mit der weiteren Steigerung des Druckes asymptotisch einer Grenze[1]). Die vollständige Sättigung einer Hämoglobinlösung mit Sauerstoff, d. h. der Übergang sämtlicher vorhandenen Hämoglobinmoleküle in Oxyhämoglobin ist theoretisch auch bei dem höchsten Drucke nicht zu erreichen. Näheres darüber s. bei der Dissoziation des Oxyhämoglobins.

Das Hämoglobin gibt auch mit anderen Gasen (CO, NO, CNH, CO_2 usw.) mehr oder weniger leicht dissoziierbare Verbindungen. Darüber s. unter den entsprechenden Titeln. Die Kohlenoxydkapazität des unzersetzten Hämoglobins ist dieselbe, gleichviel ob dieses aus zerstörten Blutkörperchen direkt in Lösung gegangen, oder ob es erst krystallinisch dargestellt und dann wieder gelöst worden ist[2]). Siehe darüber auch im Nachtrag.

Das reduzierte Hämoglobin widersteht in zugeschmolzenen Röhren der Fäulnis und der Einwirkung von Pankreassaft jahrelang[3]). Es ist lichtbeständig[4]). Es wird durch Laugen, Säuren, Ammonsulfid und Aldehyde[5]) oder durch Ammonsulfid und Pyridin[6]), oder durch überschüssiges Hydrazinhydrat[7]) in Globin und Hämochromogen zerlegt.

Es liefert mit heißgesättigter Chininlösung ein Reaktionsprodukt, welches sich in einigen Tagen in braungoldigen Krystallen ausscheidet[8]).

Quantitative Bestimmung des reduzierten Hämoglobins: Spektrophotometrisch unter sorgfältigem Abschluß der Luft, auf Grund der oben angegebenen spektrophotometrischen Konstanten. Ist kein anderer Farbstoff, also auch kein Oxyhämoglobin vorhanden, so gelten die Gleichungen:

$$c = A_r\, \varepsilon$$
$$c = A_r'\, \varepsilon' .$$

(c = die in einem Kubikzentimeter des Lösungsmittels vorhandenen Gramme des Farbstoffes. ε und ε' = die mit dem Hüfnerschen Spektrophotometer beobachtete Extinktion in den Spektralgegenden $\lambda = 554$—$565\ \mu\mu$ und $\lambda = 531{,}5$—$542{,}5\ \mu\mu$.)

Soll die relative Menge des reduzierten Hämoglobins neben Oxyhämoglobin bestimmt werden, so bedient man sich nach Hüfner[9]) der Gleichung:

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{(100 - x)\,\varepsilon_0' + x\,\varepsilon_r'}{100 - x\,\varepsilon_0 + x\,\varepsilon_r} .$$

(100 = Gesamtmenge des vorhandenen Blutfarbstoffs; x = Prozente des reduzierten Hämoglobins, bezogen auf die Gesamtmenge des Blutfarbstoffs; $100 - x$ = Prozente des Oxyhämoglobins.)

Gibt man für ε_0 (die bei der Hüfnerschen Anordnung in der Spektralgegend $\lambda = 554$—565 durch eine Lösung ausgeübte Extinktion, welche in der Volumeinheit eine Gewichtseinheit Oxyhämoglobin enthält) den Wert 1, so sind $\varepsilon_0' = 1{,}578$, $\varepsilon_r = 1{,}529$, $\varepsilon_r' = 1{,}164$. Man erhält die Gleichung

$$x = \frac{157{,}8 - 100\,\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}{0{,}529\,\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} + 0{,}414} ,$$

welche nach der spektrophotometrischen Bestimmung des Quotienten $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ die Berechnung der relativen Menge des vorhandenen reduzierten Hämoglobins gestattet. Diese Werte lassen sich aus einer Tabelle von Hüfner[9]) direkt ablesen.

---

[1]) Chr. Bohr, Experimentelle Untersuchungen über die Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes. Kopenhagen 1885. Nach Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **16**, 114 [1887].

[2]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 130.

[3]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 121 [1877].

[4]) K. A. Hasselbach, Biochem. Zeitschr. **19**, 435 [1909].

[5]) P. Bruylants, Bulletin de la Classe des Sc. de l'Acad. Roy. de Belg. **1907**, 217; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 141 [1908].

[6]) Z. Donogány, Mathematikai és természet-tudományi Értesitö Budapest **11**, 262 [1893]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **23**, 126 [1894].

[7]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1899**, 491.

[8]) H. Marx, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **54**, 460 [1905].

[9]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1900**, 39.

Zur Berechnung der absoluten Menge des reduzierten Hämoglobins neben Oxyhämoglobin auf Grund der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten in beiden Spektralregionen ist die Vierordtsche[1]) Formel:

$$Hb_r = 100\,n \cdot \frac{A_r A_r'(\varepsilon' A_0' - \varepsilon A_0)}{A_0' A_r - A_0 A_r'}$$

zu verwenden.

(n = der Grad der Verdünnung, A_r, A_r', A_0, A_0' die entsprechenden Absorptionskoeffizienten des reduzierten Hämoglobins resp. des Oxyhämoglobins, ε und ε' die in den beiden Regionen beobachteten Extinktionskoeffizienten.)

Die absolute Menge des Blutfarbstoffes wird meistens nach der völligen Überführung in Oxyhämoglobin oder Kohlenoxydhämoglobin ausgeführt. Die für das reduzierte Hämoglobin erhaltenen relativen Werte können auf das Resultat dieser Bestimmung bezogen werden.

Darstellung des Oxyhämoglobins: Nach Hoppe-Seyler[2]). Defibriniertes Blut wird mit dem 10fachen Vol. einer Mischung von 1 Vol. gesättigter NaCl-Lösung mit 9—19 Vol. Wasser gemischt und sedimentiert. Man hebt die Flüssigkeit ab und löst die Blutkörperchen in Äther und wenig Wasser. Das Hb_0 scheidet sich aus manchen Blutarten bei dieser Behandlung direkt aus. Um auch das schwerer krystallisierende Oxyhämoglobin anderer Tierarten zur Ausscheidung zu bringen, kühlt man die Lösung auf 0° ab, versetzt mit $^1/_4$ Vol. kaltem 80proz. Alkohol und läßt bei oder unter 0° stehen. Die ausgeschiedenen und von der Mutterlauge getrennten Krystalle löst man in lauwarmem Wasser (30—35°) und bringt sie auf die eobn angegebene Weise zur Krystallisierung.

Zinoffsky[3]) löst den Blutkörperchenbrei im 3fachen Vol. 35° C warmen destillierten Wassers, behandelt die Flüssigkeit zur Lösung der suspendierten Stromata mit sehr wenig NH_3, neutralisiert dann sofort genau mit sehr verdünnter Salzsäure, kühlt auf 0° ab und versetzt mit $^1/_4$ Vol. kaltem abs. Alkohol. Die Flüssigkeit wandelt sich schon in 24 Stunden in einen dicken Krystallbrei um.

Reinigung: Die Krystalle werden in einer stark gekühlten Mischung von 4 T. Wasser und 1 T. Alkohol wiederholt aufgeschwemmt und von der Flüssigkeit durch Zentrifugieren und Dekantieren getrennt. Man löst die gewaschenen Krystalle in möglichst wenig lauwarmem (35° C) Wasser, filtriert rasch, kühlt sofort ab und versetzt allmählich, unter gutem Umrühren mit $^1/_4$ Vol. kaltem Alkohol, und läßt unter 0° stehen. Man trennt die Krystalle von der Mutterlauge durch Zentrifugieren und Waschen auf die angegebene Weise. Der Krystallbrei wird schließlich auf eine poröse Platte ausgebreitet und im Vakuum bei niedriger Temperatur getrocknet.

Nach Hüfner[4]). Der mit physiologischer Kochsalzlösung gereinigte Blutkörperchenbrei wird in möglichst wenig 37° warmem Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und mit der Hälfte des Volumens reinem, abgekühltem Äther in einem Scheidetrichter öfters durchgeschüttelt. Man läßt an kühlem Orte bis zur Trennung der Schichten stehen. Die wässerige Lösung wird rasch filtriert und durch einen Strom gereinigter Luft vom Äther befreit, mit $^1/_3$—$^1/_4$ Vol. ebenfalls auf 0° abgekühltem Alkohol allmählich versetzt und in einer Kältemischung stehen gelassen. Bei Pferdeblut ist die Krystallisation in 12, bei Rinderblut in 24 Stunden meistens beendet.

Nach Mayet[5]) wird der Blutkörperchenbrei mit $^1/_5$ Vol. Äther löslich gemacht und die wässerige Lösung mit $^1/_5$ Vol. Alkohol versetzt.

Nach Bohr[6]). Man behandelt den dickflüssigen Blutkörperchenbrei mit Äther, löst in 38° warmem Wasser und stellt die Lösung ohne Alkoholzusatz in Kältemischung.

Nach M. Arthus[7]). Der Blutkörperchenbrei wird in 2 Vol. Wasser gelöst und die Lösung gegen 9 Vol. 20—25proz. Alkohol dialysiert. Es scheiden sich große Krystalle aus.

Nach Lapicque und Gilardoni[8]). Man löst den mit 3% NaCl-Lösung gewaschenen und von den Leukocytan durch Zentrifugieren und Dekantieren befreiten Blut-

[1]) C. Vierordt, Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873. S. 51ff.

[2]) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen **1867**, Heft 2, 185.

[3]) O. Zinoffsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **10**, 16 [1886].

[4]) K. Bürker, Tigerstedts Handbuch der physiol. Methodik. Leipzig 1910. **2**, 93.

[5]) M. Mayet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **109**, 156 [1889].

[6]) Chr. Bohr, Skand. Archiv f. Physiol. **3**, 70 [1892].

[7]) M. Arthus, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **47**, 686 [1895].

[8]) L. Lapique u. H. Gilardoni, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 459 [1900].

körperchenbrei im doppelten Volumen Wasser, zentrifugiert die Lösung zur Befreiung von den Stromata, versetzt mit soviel Alkohol, daß die Lösung 25% enthält, und läßt in der Kälte krystallisieren. Reinigung: Umkrystallisieren, Waschen mit 25% kaltem Alkohol und eiskaltem Wasser.

Nach Schuurmans-Stekhoven[1]). Man wäscht die Blutkörperchen gründlich durch wiederholtes Zentrifugieren mit 1 proz. NaCl-Lösung und schüttelt den Blutkörperchenbrei zwei Stunden heftig mit Asbest. Die Blutkörperchen werden mechanisch zerstört; die Stromata haften an den Asbestfäden und lassen sich mit diesen durch Filtrieren entfernen. Die filtrierte Lösung wird im Eisschranke gegen 45 proz. Alkohol dialysiert. Die Ausscheidung der Krystalle geht in 20—40 Stunden an. Man gießt die Lösung in einen Glaszylinder und läßt zur Krystallisierung im Eisschrank stehen. Reinigung: Die Krystalle werden in Wasser von 37° C gelöst, mit der Lösung verfährt man, wie oben. Der Krystallbrei ist von der Mutterlauge sorgfältig zu befreien und über $CaCl_2$ bei Zimmertemperatur zu trocknen.

Nach J. Reichert[2]) lassen sich sehr leicht und rasch Oxyhämoglobinkrystalle gewinnen, wenn man das Blut mit 1—5% $(NH_4)_2C_2O_4$ versetzt, die Blutkörperchen sedimentiert und mit Äther auflöst. Die Krystallisation beginnt schon in einigen Minuten bei Zimmertemperatur. Die Methode eignet sich am besten für Hundeblut, weniger gut für Pferdeblut. Aus dem Blute von Necturus lassen sich auf diese Weise rasch Oxyhämoglobinkrystalle gewinnen.

Nach Ide (modifiziert durch Demees)[3]). Die Blutkörperchen werden durch wiederholtes Zentrifugieren mit physiologischer Kochsalzlösung so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Eiweißreaktion mehr zeigt. Die Blutkörperchen werden durch Digerieren mit ätherhaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ zur Hälfte gesättigt, filtriert und zentrifugiert. Das Oxyhämoglobin wird aus der klaren Lösung durch Sättigung mit Ammonsulfat gefällt und öfters gewaschen. Reinigung: Das ausgesalzene Oxyhämoglobin wird in Wasser gelöst und durch Sättigung der Lösung mit Ammonsulfat wieder ausgefällt. Die letzten Spuren von Ammonsulfat werden durch Dialyse entfernt.

Kleine Mengen von Oxyhämoglobinkrystallen lassen sich gewinnen, wenn man einen Tropfen defibrinierten Blutes am Objektträger etwas eindampfen läßt und dann durch ein Deckglas und eine dicke Schichte von Canadabalsam oder einem anderen Harz verschließt[4]), ferner wenn man einen Tropfen Blut aus einem Fall von Anaemia perniciosa am Objektträger etwas eintrocknen läßt.

Affen-, Kaninchen-, Eichhörnchenblut liefern Oxyhämoglobinkrystalle, wenn man die Blutproben mit faulendem Serum einer fremden Tierart verdünnt: Aus anderen Blutarten lassen sich Krystalle gewinnen, wenn man sie mit $^1/_{10}$ Vol. Äther schüttelt und einige Stunden oder Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt. Aus einem Tropfen des so behandelten Blutes scheiden sich am Objektträger beim Eintrocknen Oxyhämoglobinkrystalle aus[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften des Oxyhämoglobins: Meistens mikroskopische, selten über 5 mm lange[6]), scharlachrote, doppeltbrechende Krystalle. Die Krystallform ist je nach der Art der Tiere verschieden. Die meisten Blutarten liefern nadelförmige Krystalle des rhombischen Systems, einzelne (Meerschweinchen) Tetraeder und Oktaeder desselben Systems[7]). Nach v. Langs krystallographischen Messungen sind die Oxyhämoglobinkrystalle aus Menschen-, Kaninchen-, Hunde- und Katzenblut rhombische Prismen und Kombinationen[8]). Aus Eichhörnchen-, Mäuse- und Hamsterblut scheidet sich das Oxyhämoglobin in hexagonalen Plättchen aus[7]). Die 6seitigen Plättchen aus Eichhörnchenblut lassen

[1]) Schuurmans-Stekhoven, Onderz. Physiol. Labor. Utrecht 4 Reeks **1**, 67; zit. nach Van Klaveren, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 296 [1901].

[2]) J. Reichert, Amer. Journ. of Physiol. **9**, 97 [1903].

[3]) O. Demees, La Cellule **20**, 261 [1903]; **24**, 423 [1907]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 1134 [1904]; **37**, 1079 [1907].

[4]) Staniel von Stein, Archiv f. pathol. Anat. **97**, 433 [1884]; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1884**, Nr. 23; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **14**, 102 [1885]. — E. Smrecker u. O. Zoth, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Naturwissensch. Kl.) **93**, II. Abt., April 1886; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **16**, 102 [1887].

[5]) Monkton Copeman, Journ. of Physiol. **11**, 401 [1890].

[6]) H. Thierfelder, Hoppe-Seylers Handbuch der physiol. u. pathol. chemischen Analyse. 8. Aufl. Berlin 1909. S. 459.

[7]) W. Preyer, „Die Blutkrystalle". Jena 1871.

[8]) A. Rollett, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Naturwissensch. Kl.) **46**, II. Abt., 84 [1862].

sich durch wiederholtes Umkrystallisieren in Nadeln und Tetraedern des rhombischen Systems überführen[1]).

Aus Pferdeblut scheidet sich das Oxyhämoglobin meistens in Prismen, zuweilen in 6 seitigen Plättchen aus. Diese letzteren zerfallen bei der Berührung mit Sauerstoff in prismatische Bruchstücke[2]).

Die Oxyhämoglobinkrystalle aus Taubenblut (dargestellt durch Kossel) gehören zur sphenoidischen (tetraedrischen) Hemiedrie des tetragonalen Systems. Sie sind Kombinationen eines tetragonalen Prismas $m = (110)$ mit einem Sphenoid $p = +(111)$. Der Winkel $p : m = 111 : 110 = 31°$. Charakteristische, auf den Prismaflächen am spitzen Ende sich erhebende kleine Pyramiden (Sphenoide ohne Prisma)[3]).

Die Form der Oxyhämoglobinkrystalle wird nach Halliburton[1]) durch die Anwesenheit von fremdem Serum bei ihrer Ausscheidung nicht beeinflußt, nach J. Reichert[4]) dagegen ja.

Krystallwassergehalt der Oxyhämoglobinkrystalle aus Hundeblut 3,4% (Hoppe-Seyler), aus Pferdeblut 3,94% (Hüfner), aus Schweineblut 5,9% (Otto), aus Meerschweinchenblut 6% (Hoppe-Seyler), aus Eichhörnchenblut 9% (Hoppe-Seyler)[5]).

Die Krystalle enthalten außerdem, wenn bei ihrer Darstellung Alkohol verwendet wurde, auch Krystallalkohol.

Die Krystalle erweisen sich im magnetischen Felde von 1000 C.G.S.-Einheit Feldstärke bei einem Strome von 5 Ampere Stärke stark diamagnetisch[6]).

Sie geben im Vakuum Sauerstoff ab. Verbrennungswärme von 1 g bei 115° C getrocknetem Oxyhämoglobin = 5914.8 cal.[7]) resp. 5885 cal.[8]) resp. 5889 cal.[9]) Bildungswärme also 1091 cal.[9]).

Die Löslichkeit der Oxyhämoglobinpräparate ist verschieden. Am leichtesten löslich ist das Oxyhämoglobin aus Menschenblut. Es folgen dann nach abnehmender Löslichkeit geordnet das Oxyhämoglobin aus Schweine-, Rinder-, Vogel-, Pferde-, Hunde-, Eichhörnchen-, Meerschweinchen- und Rattenblut. 100 g Wasser von 18° C lösen nach C. Schmidt 15,59 g nicht gereinigtes Hundeoxyhämoglobin, nach Hoppe-Seyler bei 5° C 2 g trocknes Hundeoxyhämoglobin auf. Das Meerschweinchenoxyhämoglobin löst sich nach Lehmann in 597 T. Wasser[10]). Die Löslichkeit des Oxyhämoglobins in Wasser wird durch die Anwesenheit von Spuren von Alkali oder Alkalicarbonat ungemein befördert. Das Oxyhämoglobin löst sich in verdünntem, weniger in konz. Alkohol. Es ist unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Das reine Oxyhämoglobin gibt nach E. W. Reid[11]) mit Wasser echte Lösungen. Der osmotische Druck von einer 1 proz. Lösung von Oxyhämoglobin beträgt, berechnet auf Grund von Hüfner und Ganssers[12]) Zahlen, bei +10° C 10,042—10,044 mm Hg (Oxyhämoglobin aus Pferdeblut) resp. 10,10—10,16 mm Hg (Oxyhämoglobin aus Rinderblut). Nach E. W. Reid[11]) soll der osmotische Druck einer 1 proz. Oxyhämoglobinlösung bei 15° C nur 3,51—4,35 mm Hg erreichen. Die wässerigen Lösungen geben mit Mastix, kolloidalem Platin oder Arsensulfid unvollständige Ausflockung in weiten Grenzen. Das Oxyhämoglobin ist also nach O. Teague und B. H. Buxton[13]) sehr wenig kolloidal. Die elektrische Leitfähigkeit von Oxyhämoglobinlösungen, welche 1 Grammolekül eines nach Zinoffsky dargestellten Präparates in 542 900 g Lösung enthalten, beträgt

$$\left.\begin{array}{l}\text{bei } 0^\circ\text{ C } 2{,}628\\ \text{bei } 18^\circ\text{ C } 4{,}432\\ \text{bei } 28^\circ\text{ C } 5{,}19\end{array}\right\}\times 10^{-5}$$ [14]).

[1]) W. D. Halliburton, Journ. of Physiol. 7, Proc. Phys. Soc. 13. Februar 1886.
[2]) G. Hüfner, Zeitschr. f. physiol. Chemie 8, 358 [1884].
[3]) A. Schwantke, Zeitschr. f. physiol. Chemie 29, 486 [1900].
[4]) J. Reichert, Amer. Journ. of Physiol. 9, 97 [1903].
[5]) S. bei A. W. Gamgee, Schäfers Textbook of Physiology. Edinburgh u. London 1898. 1, 205.
[6]) A. W. Gamgee, The Lancet 1901, II, 588.
[7]) M. Berthelot u. G. André, Annales de Chim. et de Phys. (Ser. 6) 22, 33 [1891].
[8]) F. Stohmann - G. u. H. Langbein, Journ. f. prakt. Chemie [2] 44, 345 [1891].
[9]) M. Berthelot u. Th. Landrieu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. 144, 457 [1907].
[10]) A. W. Gamgee, Schäfers Textbook of Physiology. Edinburgh u. London 1898. 1, 206.
[11]) E. W. Reid, Journ. of Physiol. 33, 12 [1905].
[12]) G. Hüfner u. E. Gansser, Archiv f. Anat. u. Physiol. 1907, 209.
[13]) O. Teague u. B. H. Buxton, Zeitschr. f. physikal. Chemie 62, 287 [1908]; Chem. Centralbl. 1908, I. 2125.
[14]) A. W. Gamgee, Chem. News. 85, 145 [1902]; Chem. Centralbl. 1902, I, 1017.

Die Lösungen sind scharlachrot, nicht dichroitisch. Im sichtbaren Teil des Absorptionsspektrums liegen zwischen D und E ein schmaler scharfer und ein breiter, weniger scharf begrenzter Streifen und zwar

bei $\lambda = 589—577\ \mu\mu$ und $\lambda = 556—536\ \mu\mu$ [1])
resp. bei $\lambda = 579\ \mu\mu$ und $\lambda = 542\ \mu\mu$ [2])[3]).

Es wurden noch Streifen bei $\lambda = 634\ \mu\mu$ [4]), bei $\lambda = 671\ \mu\mu$ [5]) und bei $\lambda = 494\ \mu\mu$ [6]) beobachtet, deren Beständigkeit noch recht zweifelhaft erscheint.

Auf photographischem Wege oder mit dem fluorescierenden Okular läßt sich das Soretsche[7]) Band bei $\lambda = 430—393\ \mu\mu$ [8]) resp. bei $\lambda = 404—424\ \mu\mu$ [9]) zwischen G und H nachweisen. Eine Lösung von 0,774 g Oxyhämoglobin (dargestellt aus Pferdeblut nach Lapicque und Gilardoni) zeigt nach Dhéré[10]) an der Photographie des ultravioletten Teiles des Spektrums bei 2 mm Schichtendicke einen Absorptionsstreifen bei $\lambda = 418{,}6—411{,}9\ \mu\mu$ (das Spektrum reicht bis $\lambda = 226{,}5\ \mu\mu$) bei 20 mm Schichtendicke zwei Streifen bei $\lambda = 444{,}7—368{,}4$ und $292{,}7—261{,}4\ \mu\mu$ (das Spektrum reicht bis $\lambda = 249{,}3\ \mu\mu$). Über das ultraviolette Spektrum vgl. auch H. Grabe[11]) und R. Hiller[12]).

Graphische Darstellungen des Spektrums siehe bei Rollett[13]) und bei Rost, Franz und Heise[3]).

Spektrophotometrische Konstanten nach Hüfner[14]):

$$A_0 \text{ (in der Spektralgegend } \lambda = 554—565\ \mu\mu) = 0{,}002070$$

$$A_0' \text{ (in der Spektralgegend } \lambda = 531{,}5—542{,}5\ \mu\mu) = 0{,}001312$$

$$\frac{\varepsilon_0'}{\varepsilon_0} = 1{,}578.$$

Nach Hüfner und seinen Schülern sind diese Werte für das reine Oxyhämoglobin aller Tierarten konstant[15]). Der Wert für $A \left(= \frac{c}{\varepsilon}\right)$ hängt in gewissem Grade von der Konzentration der Lösung ab, er ist am geringsten bei der Anwendung von einer 0,0008 proz. Lösung[16]).

Nach Butterfield hängt der Wert von „A“ auch von der Anordnung des Apparates (Spaltbreite, Rauchglaskeil usw.) ab und sollte daher für jeden Apparat bestimmt werden. Er gibt die Werte A_0' (in der Spektralgegend $\lambda = 556{,}1—564{,}6\ \mu\mu) = 1{,}87 \times 10^{-3}$ und A_0 (in der Spektralgegend $\lambda = 542—533{,}5\ \mu\mu) = 1{,}18 \times 10^{-3}$ an[17]).

---

1) E. Ziemke u. F. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl., 177.
2) L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].
3) Rost, Franz u. Heise, zit. nach Fr. Müller, Oppenheimers Handbuch der Biochemie **1**, 663 [1909].
4) M. Piettre u. A. Vila, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 685 [1905].
5) A. Etard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1060 [1905].
6) J. Vile u. R. Derrien, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 743 [1905].
7) A. Soret, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **86**, 708 [1878]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie 8, 113 [1879].
8) A. d'Arsonval, Arch. de physiol. norm. et pathol. [5] **2**, 340 [1890].
9) A. W. Gamgee, Zeitschr. f. Biol. **34**, 505 [1897].
10) Ch. Dhéré Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultra-violets par les albumoïdes, les protéides et leurs dérivés. Fribourg 1909.
11) H. Grabe, Diss. Dorpat 1892.
12) R. Hiller, Inaug.-Diss. Rostock 1904; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**, 40 [1906].
13) A. Rollett, Hermanns Handb. d. Physiol. **4**, I, 57 [1888].
14) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 130.
15) F. Bardachzi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 465 [1906]. — E. E. Butterfield, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 173 [1909]. — Vgl. auch de Saint Martin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 506 [1900]. — E. W. Reid, Journ. of Physiol. **33**, 12 [1905]. — H. Aron u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1906**, Suppl., 109.
16) S. Torup, Om Bladets kulsyreforbindelse Kjöbenhavn 1887; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **17**, 115 [1888].
17) E. E. Butterfield, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 173 [1909].

Das nach Blutverlusten neugebildete Oxyhämoglobin soll nach Gallerani[1]) einen abweichenden $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ Wert zeigen.

Die wässerigen Lösungen des Oxyhämoglobins sind optisch aktiv. Bei der Konzentration von 1,233 g in 100 ccm Wasser $[\alpha]_c = +10,0 \pm 0,2$, $c = \lambda$ 665 $\mu\mu$ [2]). Die rein wässerigen Lösungen sind praktisch neutral. Von 1 g Oxyhämoglobin werden 50 mg NaOH gebunden[3]).

Reduzierende Mittel (Stokes Reagens[4]), Ammonsulfid, Indigweiß[5]), Natriumhydrosulfit[6]), Hydrazinhydrat[7]), weinsaures Zinnoxydulnatron, Zinkfeile, Eisenfeile, Natriumamalgam usw., ferner eine Reihe von Mikroben, tierische Gewebe[8]) entziehen dem Oxyhämoglobin einen Teil seines Sauerstoffs, den sogenannten locker gebundenen Sauerstoff. Das Oxyhämoglobin wird dadurch in „reduziertes" Hämoglobin umgewandelt. Das Hämoglobin selbst kann dabei durch Nebenreaktionen eine paradoxe Oxydation erleiden[7]). Der locker gebundene Sauerstoff läßt sich aus Oxyhämoglobinlösungen durch Auspumpen oder durch das Durchleiten eines indifferenten Gases vertreiben. Von 1 g Oxyhämoglobin werden 1,34 ccm O_2 (gemessen bei 0° und 760 mm Hg Druck) abgegeben, wegen der Sauerstoffzehrung kann jedoch nicht die volle Menge aufgefangen werden[9]).

Die Sauerstoffabgabe bei abnehmendem Sauerstoff-Partiardruck ist ein durch die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes geregelter Dissoziationsvorgang. Das Gleichgewicht besteht nach Hüfner zwischen der Menge des reduzierten Hämoglobins, der des Oxyhämoglobins und der des unter den gegebenen Verhältnissen absorbierten Sauerstoffes. Auf Grund der Annahme, daß ein Hämoglobinmolekül sich mit einem Molekül Sauerstoff zu einem Molekül Oxyhämoglobin verbindet, stellte Hüfner[10]) die Dissoziationsformel

$$\frac{c_0 \cdot 760}{c_r \cdot \alpha_t \, p_0} = k$$

auf, woraus

$$\frac{c_0}{c_r \, p_0} = \frac{k \, \alpha_t}{760} = \varkappa .$$

c_0 = Konzentration des Oxyhämoglobins, c_r = Konzentration des reduzierten Hämoglobins, p_0 = Partiardruck des Sauerstoffs über der Lösung, α_t = Absorptionskoeffizient des Sauerstoffs bei einer bestimmten Temperatur und Konzentration, $\varkappa = 0,11$ = eine für dieselbe Temperatur und Konzentration gültige Konstante, bei 37,4° C und 13% Konzentration. Auf Grund dieser Zahl wurde von Hüfner die Dissoziationskurve des Oxyhämoglobins berechnet.

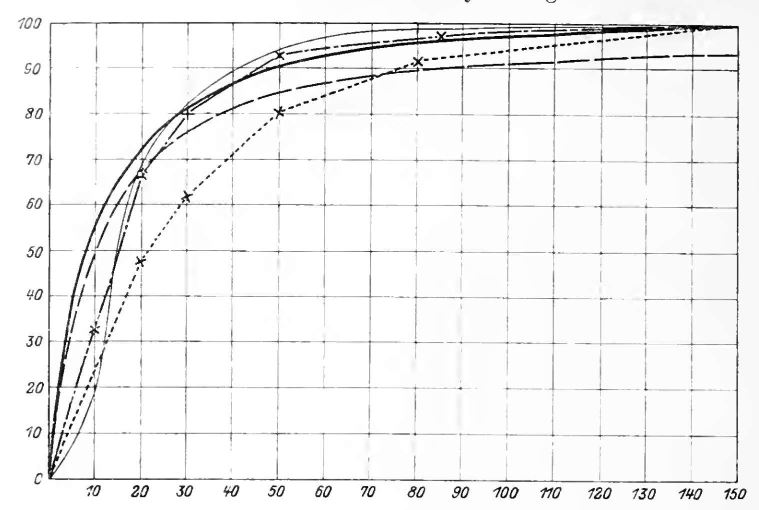
Die Dissoziation des Oxyhämoglobins soll im Blute selbst nach Loewy[11]) bei Menschen, nach A. Bornstein und Fr. Müller[12]) bei Katzen individuell verschieden sein. Die Dissoziation nimmt im Blute nach Bohr und nach Loewy[13]) überhaupt einen anderen Verlauf als in Hämoglobinlösungen. Loewy und Zuntz[14]) geben für das Blut $\varkappa$=0,052 resp. 0,04 an, woraus sich eine Dissoziationskurve mit bedeutend niedrigerem Verlauf als die Hüfnersche (stärkere Dissoziation) berechnen läßt. Bohr[15]) und Krogh[16]) geben dagegen für das Blut Dissoziationskurven mit höherem Verlauf (geringere Dissoziation) als für Oxyhämoglobinlösungen an.

Eine Dissoziationsformel wird auch von Bohr[17]) angegeben.

---

[1]) Gallerani, Arch. per le scienze medicale **1901**; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **31**, 145 [1902].
[2]) A. W. Gamgee u. A. Croft Hill, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 1 [1903].
[3]) E. Abel u. O. v. Fürth, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 349 [1906]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 164 [1907].
[4]) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **13**, 357 [1864].
[5]) F. Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie **1879**, 450. — E. Lambling, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **40**, 394 [1889]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 107 [1890].
[6]) A. Bapst, Gazette méd. de Paris **1877**, 22.
[7]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1907**, 463.
[8]) M. Labbé, Arch. de méd. expér. et d'anatom. pathol. [1] **15**, 365 [1903]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 1035 [1904].
[9]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 130.
[10]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1890**, 1; **1901**, Suppl., 187.
[11]) A. Loewy, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, 231.
[12]) A. Bornstein u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1907**, 470.
[13]) A. Loewy, Centralbl. f. Physiol. **13**, 449 [1889].
[14]) A. Loewy u. N. Zuntz, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, 166.
[15]) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **17**, 688 [1904].
[16]) A. Krogh, Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 400 [1904].
[17]) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **17**, 682 [1904].

Dissoziationskurve des Oxyhämoglobins.



1 — — — — — — In Lösungen nach Hüfner[1]), auf die Gesamtmenge des Blutfarbstoffs (100) bezogen.
2 ———————— In Lösungen nach Hüfner (umgerechnet, auf die bei 150 mm Partiardruck des Sauerstoffs erreichbare Sättigung [100] bezogen).
3 ———————— Im Blute nach Krogh[2]).
4 —·—·—·—·— Im Blute nach Bohr[3]).
5 - - - - - - - - - - In Lösungen nach Bohr[3]).

Die Zahlen an der Abszisse bedeuten den Sauerstoff-Partiardruck (p_0) in Hg mm, die an der Ordinate die nicht dissoziierten Prozente, bezogen auf die Gesamtmenge des Blutfarbstoffs (1) resp. auf die bei 150 mm p_0 erreichbare maximale Sättigung (2—5).

Zahlenangaben zur Dissoziationskurve des Oxyhämoglobins.

In Lösungen, nach Hüfner (umgerechnet)[1])		Im Blute, nach Loewy[4])		Im Blute, nach Bohr[3])		In Lösungen, nach Bohr[3])		Im Blute, nach Krogh[2])	
Partiardruck des Sauerstoffs in mm Hg	O-Aufnahme in % der Sättigung bei 150 mm Hg Partiardruck des O	Partiardruck des Sauerstoffs in mm Hg	O-Aufnahme in % der Sättigung bei 150 mm Hg Partiardruck des O	Partiardruck des Sauerstoffs in mm Hg	O-Aufnahme in % der Sättigung bei 150 mm Hg Partiardruck des O	Partiardruck des Sauerstoffs in mm Hg	O-Aufnahme in % der Sättigung bei 150 mm Hg Partiardruck des O	Partiardruck des Sauerstoffs in mm Hg	O-Aufnahme in % der Sättigung bei 150 mm Hg Partiardruck des O
5	38,3	—	—	—	—	—	—	—	—
10	55,6	8,96	33,94	10	33	10	24	14,4	47,7
15	66,1	—	—	—	—	—	—	14,5	56,4
20	73,0	19,70	52,76	20	67	20	48	15,1	50,6
25	77,7	25,74	63.68	—	—	—	—	16,5	55,7
30	81,3	—	—	30	81	30	62	28,3	78,8
35	84,2	—	—	—	—	—	—	37,0	89,8
40	86,4	38,8	73,7	—	—	—	—	39,8	89,1
45	88,2	—	—	—	—	—	—	46,7	93,6
50	89,7	—	—	50	93	50	80	—	—
55	90,9	53.42	83,36	—	—	—	—	55,0	94,7
60	92,0	—	—	—	—	—	—	62,1	97,7
80	95,2	—	—	80	97	80	92	—	—
150	100,0	—	—	150	100	150	100	150,0	100,0

[1]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 212. Die ursprünglich als Prozente der totalen Menge des Blutfarbstoffs angegebenen Zahlen wurden — um den Vergleich mit den anderen Kurven zu ermöglichen — in der Weise umgerechnet, daß die bei 150 mm Hg Partiardruck des Sauerstoffs erreichbare Sättigung gleich 100 gesetzt wurde.

[2]) A. Krogh, Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 400 [1904].

[3]) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **17**, 688 [1904].

[4]) A. Loewy, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, 243.

Die Dissoziation des Oxyhämoglobins wird nach J. Barcroft, Ff. Roberts und M. Camis[1]) durch die Anwesenheit der Salze der roten Blutkörperchen beeinflußt. Sind diese zugegen, so nimmt die Dissoziationskurve den von Bohr für das Blut angegebenen Verlauf, werden diese durch Dialyse entfernt, so entspricht die Dissoziationskurve einer rektangulären Hyperbole, von welcher die Hüfnersche Kurve nur wenig abweicht.

Die Dissoziation des Oxyhämoglobins wird durch die Anwesenheit von CO_2 befördert, und zwar bei geringem Partiardruck der CO_2 unwesentlich, bei hohem Partiardruck der CO_2 bedeutend. Der Einfluß der CO_2 ist um so geringer, je höher der Partiardruck des Sauerstoffs[2]). Das Oxyhämoglobin bildet auch mit CO_2 eine dissoziable Verbindung, ohne seinen locker gebundenen Sauerstoff abzugeben. Die Kohlensäureaufnahme ist von dem Partiardruck des Sauerstoffs in weiten Grenzen unabhängig.

Partiardruck der CO_2	Von 1 g Hb aufgenommene Kohlensäure in ccm
30 mm	2,4
120 „	3,5 [2])[3])[4])

Siehe darüber auch im Nachtrag.

In konz. Lösungen ist die Kohlensäureaufnahme pro 1 g Hb geringer[4]). Die Kohlensäureaufnahme des Oxyhämoglobins soll nach Wolfg. Ostwald wesentlich ein Adsorptionsvorgang sein[5]).

Der locker gebundene Sauerstoff wird aus dem Oxyhämoglobin durch die äquimolekulare Menge CO unter Bildung von Kohlenoxydhämoglobin verdrängt[6]). Ein Teil des locker gebundenen Sauerstoffs wird auch auf Zusatz von $Ni(CO)_4$ abgegeben[7]).

Das Oxyhämoglobin wird aus seinen Lösungen durch Sättigung mit K_2CO_3 bei 0°, sowie durch 4 Vol. einer barythaltigen gesättigten Natriumacetallösung aus 1 Vol. defibriniertem Blut oder durch 4 Vol. einer gesättigten Ammonsulfatlösung aus 1 Vol. defibriniertem Blut ohne Zersetzung[8]) durch die meisten anorganischen Salze (nicht durch neutrales oder basisches Bleiacetat) unter Zersetzung gefällt, durch Essigsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure nur zersetzt[9]).

Kupfersulfat, Eisensulfat, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd erzeugen meist Farbenwechsel und dann einen Niederschlag[10]). Die Zn-Niederschläge sind ziegelrot-schokoladenbraun, die Kupferniederschläge grauweiß bis rotbraun. Manganoxydulsulfat, Eisenoxydulsulfat, Kaliumchromat, Natriumwolframat und Thalliumcarbonat geben keine Fällung[11]). Durch Chloroform wird das Oxyhämoglobin aus seinen wässerigen Lösungen beinahe quantitativ gefällt, wobei indessen auch eine chemische Veränderung eintritt[12]). Das Oxyhämoglobin läßt sich aus seinen Lösungen auch durch Filtrieren durch eine dicke Schicht von Tierkohle entfernen[13]).

Die wässerige Lösung des Oxyhämoglobins koaguliert bei 64° C; es wird durch Alkohol gefällt. Die Koagulierbarkeit und die Ausfällbarkeit werden durch die Dialyse nicht geändert[14]). Siehe darüber auch im Nachtrag.

Das Oxyhämoglobin beschleunigt die Oxydation des HJ durch Äthylhydroperoxyd energisch; dieses Vermögen nimmt durch Erwärmen auf 70° C bedeutend ab, wird aber nicht

[1]) J. Barcroft u. M. Camis, Journ. of Physiol. **39**, 118 [1909]. — J. Barcroft u. Ff. Roberts Journ. of Physiol. **39**, 143 [1909].

[2]) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **4**, 253 [1891].

[3]) S. Torup, Om Blodets kulsyreforbindelse Kjöbenhavn 1887; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **17**, 115 [1888].

[4]) Chr. Bohr, Festschrift für C. Ludwig 1887. S. 164.

[5]) Wolfg. Ostwald, Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide **2**, 294 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 2186.

[6]) L. Hermann, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1865**, 659; Bericht über d. Fortschritte d. Anat. u. Physiol. im Jahre **1865**, 247.

[7]) P. Langlois, Compt. rend. de la Soc. de Biol. [9] **3**, 212 [1891].

[8]) Fr. Kraus, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 197 [1890].

[9]) F. Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie. Berlin 1881. S. 380.

[10]) W. Kühne, Lehrb. d. physiol. Chemie. Leipzig 1866. S. 202.

[11]) J. Jutt, Pharmaz. Post **30**, 185 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 1031.

[12]) F. Krüger, Zeitschr. f. Biol. **41**, 358 [1901].

[13]) B. Lachowitz u. M. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 226 [1885]. — Krysinski, Sitzungsber. d. Jenaischen Gesellschaft f. Medizin u. Naturwissenschaft **1884**.

[14]) Rouchy, Thèse de Fribourg **1899**, 76. — Vgl. bei Ch. Dhéré, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1014 [1903].

vernichtet. Ameisensäure wird durch H_2O_2 in Gegenwart von Hämoglobin unter CO_2-Bildung oxydiert, und zwar auch dann, wenn das Hämoglobin vorher mittels Alkohol gefällt wurde[1]). Die Peroxydasewirkung des Hämoglobins wird durch Katalasen aufgehoben[2]). Die sauerstoffübertragende Wirkung äußert sich in Gegenwart von H_2O_2 oder ozonhaltigem Terpentin auch Guajaconsäure, Aloin, Leukomalachitgrün, Benzidin und Paraphenylendiaminchlorhydrat gegenüber[3]). Die katalytische Wirkung des Oxyhämoglobins H_2O_2 gegenüber soll nicht diesem selbst, sondern Verunreinigungen zukommen[4])[5]).

Das Oxyhämoglobin wird durch die schwächsten Säuren, sogar durch Kohlensäure (Hoppe-Seyler) in Globin (ca. 86,5%), Hämatin (4,2%) und einen dritten, weniger C enthaltenden (albumoseartigen?) Körper zerlegt[6]). Das Oxyhämoglobin des Pferdes liefert bei der Zerlegung durch schwefelsäurehaltiges Wasser 94,1% Eiweiß, 4,5% Hämatin und 1,4% Fettsäuren[7]). Alkalien wirken ebenfalls zersetzend. Bei der Zersetzung durch konz. NaOH (spez. Gew. 1,34) bildet sich ein schmutziggrüner Niederschlag (Unterscheidung von Kohlenoxydhämoglobin)[8]). Überschüssiges Hydrazinhydrat bewirkt Abspaltung von Hämochromogen[9]).

J wird unter Zersetzung in Globin und Hämatin[10])[11]) resp. Bildung eines Jodhämoglobins[12]) absorbiert.

Das Oxyhämoglobin leistet dem Pankreasferment und der Fäulnis gegenüber weniger Widerstand als das reduzierte Hämoglobin[13]). Durch die Verdauung mit Pepsinsalzsäure entsteht unter weitgehendem Abbau des Eiweißkomponentes Verdauungshämatin.

Das Oxyhämoglobin geht in wässeriger Lösung oder in feuchtem Zustande beim Stehen an der Luft sehr leicht in Methämoglobin über. Die trocken aufbewahrten Krystalle sind beständiger, sie erleiden jedoch bei längerem Stehen dieselbe Umwandlung. Durch Ferricyankali wird aus dem Oxyhämoglobin unter Sauerstoffentwicklung Methämoglobin gebildet, die abgegebene Sauerstoffmenge entspricht der im Vakuum abgegebenen[14]). Eine Reihe von anderen Reagenzien wirken ebenfalls methämoglobinbildend. Die Umwandlung in Methämoglobin erfolgt auch durch die Einwirkung des Lichtes in Gegenwart von Sauerstoff. Freies Oxyhämoglobin und der unveränderte Farbstoff der Blutkörperchen verhalten sich in diesem Punkte gleich. Die Zersetzung geht weiter bis zum Hämatin[15]).

Durch die längere Berührung mit Alkohol büßen die Oxyhämoglobinkrystalle ihre Löslichkeit in Wasser ein und gehen in Parahämoglobin über[16]).

Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge entsteht Kathämoglobin[17]).

Die Oxyhämoglobinlösungen werden durch H_2O_2 entfärbt und lassen dann beim Eindampfen einen weißen, in Wasser und Eisessig löslichen, in starkem Alkohol unlöslichen Rückstand zurück[18]). Durch starke elektrische Entladungen, während eines langsamen Sauerstoff-

[1]) F. Batelli u. L. Stern, Biochem. Zeitschr. **13**, 44 [1908].

[2]) A. Herlitzka, Atti della R. Accad. dei Lincei Roma [5] **16**, II, 473 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, I, 143.

[3]) C. F. Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **75**, 78 [1858]. — O. Rosset, Archiv f. klin. Medizin **76**, 505 [1903]. — O. Adler u. R. Adler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 59 [1904]. — J. Boas, Centralbl. f. inn. Medizin **27**, 601 [1906]. — K. Bürker, Tigerstedts Handb. d. physiol. Methodik. Leipzig 1910. S. 124ff.

[4]) E. von Czyhlarz u. O. von Fürth, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 358 [1907].

[5]) H. Schade, Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin. S. 33. — W. G. Mühlau zit. nach K. Bürker, Tigerstedts Handb. d. physiol. Methodik. Leipzig 1910. S. 124ff.

[6]) Fr. N. Schulz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 468 [1898].

[7]) D. Lawrow, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 345 [1899].

[8]) E. Salkowski, Hoppe-Seylers Natronprobe. Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 227 [1888].

[9]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1899**, 491.

[10]) C. Husson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 477 [1875].

[11]) A. Jäderholm, Archiv f. pathol. Anat. **77**, 488 [1879].

[12]) D. Kurajeff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 528 [1900].

[13]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 121 [1877].

[14]) J. Haldane, Journ. of Physiol. **22**, 298 [1897].

[15]) K. A. Hasselbach, Biochem. Zeitschr. **19**, 435 [1909].

[16]) F. Krüger, Arbeiten des medizinisch-chemischen Laboratoriums der Universität Tomsk **1**, 16 [1903]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 239 [1904].

[17]) L. van Klaveren, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 293 [1901].

[18]) J. Szreter, Bulletin de la Soc. chim. [4] **1**, 819 [1907]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 151 [1908].

stromes werden die Lösungen ebenfalls entfärbt. In der trüben Lösung kann man Fe direkt nachweisen[1]).

Bei der gelinden Oxydation mit $KMnO_4$ sollen sich 5 verschiedene Proteine bilden, bei der energischen Oxydation Benzoesäure und angeblich Harnstoff[2]). Das Oxyhämoglobin wird in Anwesenheit von Glykogen auch durch die Leberzellen zersetzt[3]).

Bei der Durchleitung schwacher elektrischer Ströme wird die H-Elektrode der Konzentrationskette depolarisiert[4]).

Beim Elektrolysieren einer Oxyhämoglobinlösung findet im Anodenraume eine Abscheidung von kolloidalem und löslichem Hämoglobin in Gestalt einer roten Wolke statt. Beim Umrühren löst sich die Abscheidung in der überstehenden fast entfärbten Flüssigkeit wieder auf. Bei längerer Dauer der Elektrolyse findet ein Transport in der Richtung des positiven Stromes statt[5]).

Quantitative Bestimmung des Oxyhämoglobins: a) Direkt colorimetrisch: Nach Fleischl-Miescher[6]) durch das Vergleichen der passend verdünnten Blutlösung mit der Farbe eines gefärbten Glaskeiles. Die Werte werden an der Skala in Prozenten des normalen Hämoglobingehaltes des Menschenblutes angegeben. Zum klinischen Gebrauch sehr gut geeignet.

Nach Oliver[7]) im wesentlichen nach dem gleichen Prinzip.

Nach Gärtner[8]) durch die photographische Kontrolle der Lichtstärke der beiden Fleischl-Miescherschen Zellen.

Nach Breyer u. Grützner[9]) durch das Vergleichen des sich in einem keilförmigen Gefäß befindenden Blutes mit einer mit Pikrocarmin gefärbten Gelatinplatte.

In den Lösungen dürfen neben dem Oxyhämoglobin keine anderen Farbstoffe, also auch kein reduziertes Hämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin oder Methämoglobin vorhanden sein. Reduziertes Hämoglobin schließt man durch das vorherige Schütteln der Lösung mit Luft aus. Sind die letzteren Farbstoffe vorhanden, so geben die erwähnten Methoden keine brauchbaren Resultate.

b) Colorimetrisch nach Überführung des genuinen Blutfarbstoffs in Kohlenoxydhämoglobin: Nach F. Hoppe-Seyler[10]) mit seiner colorimetrischen Doppelpipette. Man vergleicht die Farbe des passend verdünnten und mit CO behandelten Blutes mit der einer Standardlösung von Kohlenoxydhämoglobin von bekanntem Gehalt.

Nach E. Nebelthau[11]) durch das Vergleichen der mit 0,5proz. Sodalösung bereiteten und mit CO behandelten Blutlösung mit einer Standardlösung von Kohlenoxyhämoglobin, welche in zugeschmolzenem Rohre gehalten wird und zur Bestimmung 200fach verdünnt werden muß im Wolffschen Colorimeter.

Nach Haldane[12]) im Gowerschen Hämoglobinometer, durch Vergleichen der mit Kohlenoxyd behandelten Lösung mit einer Standardlösung, deren Hämoglobingehalt vor der Über-

---

[1]) Th. Weyl u. B. v. Anrep, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1880**, 227.

[2]) A. Béchamp, Journ. de Pharm. et de Chim. **28**, 564 [1878]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **8**, 100 [1879].

[3]) E. Anthen, Diss. Dorpat 1889; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 105 [1890].

[4]) E. Abel u. O. von Fürth, Zeitschr. f. Elektrochemie **49**, 472 [1906]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 164 [1907].

[5]) A. W. Gamgee, Chem. News **85**, 145 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, I, 1017.

[6]) E. v. Fleischl, Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 126 [1887]. — F. Miescher, Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 133 [1899]. — Veillon, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **39**, 385 [1897]. — Wroblewski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1896**, 386; Zeitschr. f. analyt. Chemie **38**, 133 [1899]. — A. Jaquet, Korrespondenzbl. f. Schweizer Ärzte **1897**, Nr. 5—6. — A. Loewy, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1898**, 497. — K. Herm. Mayer, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **57**, 166 [1896].

[7]) G. Oliver, Journ. of Physiol. **19**; Proc. Phys. Soc. S. XV. [1896].

[8]) G. Gärtner, Münch. med. Wochenschr. **1901**, 2003. — Tollens, Centralbl. f. inn. Medizin **23**, 633 [1902]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**, 171 [1903]. — R. Landesberg, Wiener klin. Rundschau **1902**, 433; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**, 171 [1903].

[9]) H. Breyer u. P. Grützner, Münch. med. Wochenschr. **52**, 1521 [1905].

[10]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **16**, 505 [1895]. — G. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 461 [1896]. — H. Winternitz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **21**, 468 [1895].

[11]) E. Nebelthau, Verhandl. d. Kongr. f. inn. Medizin, 15. Kongr., S. 557 [1897].

[12]) J. Haldane, Journ. of Physiol. **26**, 497 [1901].

führung in Kohlenoxydhämoglobin durch die Bestimmung der Sauerstoffkapazität ermittelt wurde.

Nach J. Plesch[1]) in seinem nach dem Prinzipe von Lummer-Brodhuns konstruierten Chromophotometer durch das Vergleichen der mit Kohlenoxyd behandelten Blutlösung mit einer Standardlösung von Kohlenoxydhämoglobin. Fehler 0,13%. Der Apparat gestattet durch eine besondere Einrichtung die Schätzung der relativen Mengen zweier gleichzeitig vorhandenen Farbstoffe.

Die Anwesenheit von Methämoglobin macht die Resultate auch bei dieser Gruppe der Methoden ungenau.

c) Colorimetrisch nach Überführung des genuinen Blutfarbstoffes in Methämoglobin: Nach Zangemeister[2]) mit seinem Colorimeter. Als Standardlösung dient fünffach verdünntes, mit KNO_2, Äther und Glycerin behandeltes Schweineblut.

d) Colorimetrisch nach Überführung des genuinen Blutfarbstoffs in Hämatin: Nach Sahli[3]), durch das Vergleichen des mit dem 10fachen Vol. $^1/_{10}$ n-HCl versetzten Blutes mit einer Standardhämatinlösung im Gowerschen Hämoglobinometer. Standardlösung: 10 T. $^1/_{10}$ HCl + 1 T. normales Menschenblut.

e) Spektrophotometrisch. Mit dem Spektrophotometer von Glan[4]), Krüß[5]), Hüfner[6]), d'Arsonval[7]) oder König, Martens und Grünbaum[8]). Ohne Kenntnis der spektrophotometrischen Konstanten, namentlich des Absorptionsverhältnisses $\left(A = \frac{c}{\varepsilon}\right)$ lassen sich nur relative Werte gewinnen. Die Konstanten wurden von Hüfner für sein Spektrophotometer bestimmt (s. unter den Eigenschaften des Oxyhämoglobins). Die Konzentration der Lösung wird aus der Gleichung $c = A_0\,\varepsilon = A_0'\,\varepsilon'$ berechnet.

(ε und ε' = die in den beiden Hüfnerschen Spektralregionen [$\lambda = 554$—$565\ \mu\mu$ und $\lambda = 531{,}5$ bis $542{,}5\ \mu\mu$] beobachtete Lichtextinktion. c = die in einem Kubikzentimeter der Lösung enthaltenen Gramme des Farbstoffes.)

Über die Bestimmung des Oxyhämoglobins neben reduziertem Hämoglobin s. unter „Bestimmung des reduzierten Hämoglobins".

Zur Bestimmung des Oxyhämoglobins neben Methämoglobin bedient man sich nach demselben Prinzipe der Gleichung:

$$x = \frac{157{,}8 - 100\,\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}{0{,}393}\,.$$

(x = Gewichtsteile Methämoglobin, $100 - x$ = Gewichtsteile Oxyhämoglobin in 100 Gewichtsteilen des vorhandenen Blutfarbstoffs; $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ = das Verhältnis der in den beiden Hüfnerschen Spektralgegenden gefundenen Extinktionskoeffizienten.)

Zur Berechnung der absoluten Mengen beider Farbstoffe dient die Vierordtsche Gleichung:

$$Hb_m = 100\,n\,\frac{A_m\,A_m'(\varepsilon'\,A_0' - \varepsilon\,A_0)}{A_0'\,A_m - A_0\,A_m'}\,.$$

($A_m = 0{,}002077$, $A_m' = 0{,}001754$, n = der Verdünnungsgrad, ε und ε' die in den beiden Hüfnerschen Regionen gefundenen Extinktionskoeffizienten.)

Zur Bestimmung des Oxyhämoglobins neben Kohlenoxydhämoglobin verwendet man die Gleichungen:

$$x = \frac{157{,}8 - 100\,\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}{0{,}497\,\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} + 0{,}061}$$

[1]) J. Plesch, Orvosi Hetilap **51**, 902 [1907]; Zeitschr. f. klin. Medizin **63**, 472 [1907].

[2]) W. Zangemeister, Zeitschr. f. Biol. **33**, 72 [1906].

[3]) H. Sahli, Verhandl. d. 20. Kongr. f. inn. Medizin **1902**, 230; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**, 222 [1903].

[4]) P. Glan, Wiedemanns Annalen **1**, 351 [1877].

[5]) H. Krüß, Zeitschr. f. Instrumentenkde. **18**, 12 [1898].

[6]) G. Hüfner, Zeitschr. f. physikal. Chemie **3**, 562 [1889].

[7]) A. d'Arsonval, Arch. de Physiol. norm. et pathol. **22**, 111 [1891]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **21**, 63 [1892].

[8]) E. E. Butterfield, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 173 [1909].

und

$$Hb_0 = 100\, n \frac{A_0 A_0'(\varepsilon' A_c' - \varepsilon A_c)}{A_c' A_0 - A_c A_0'}\,.$$

(x = Gewichtsteile Kohlenoxydhämoglobin, $100 - x$ = Gewichtsteile Oxyhämoglobin in 100 Gewichtsteilen des vorhandenen Blutfarbstoffs, $A_c = 0{,}001383$, $A_c' = 0{,}001263$, ε und ε' die in den beiden Hüfnerschen Spektralgegenden gefundenen Extinktionskoeffizienten.)

Die relativen Mengen des Oxyhämoglobins neben reduziertem Hämoglobin, Methämoglobin oder Kohlenoxydhämoglobin lassen sich nach der Feststellung des Quotienten $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ aus einer Tabelle Hüfners direkt ablesen[1]).

Da der Wert „A" nicht für alle Konzentrationen der Farbstofflösungen eine strenge Konstanz besitzt, sollen große Unterschiede der Konzentration der untersuchten Lösungen vermieden werden[2]). Solche werden schon durch die Konstruktion der meisten Spektrophotometer ausgeschlossen.

f) Durch die Bestimmung des Eisens nach der Veraschung, volumetrisch, gewichtsanalytisch oder colorimetrisch[3]). Die Genauigkeit derartiger Bestimmungen hängt von der Genauigkeit der zur Eisenbestimmung gewählten Methode ab. Bei dem geringen Eisengehalt des Hämoglobins (0.335%) verursachen kleine Fehler der Eisenbestimmung bedeutende Fehler im Endresultat. Nach de Saint-Martin[4]) geben die spektrophotometrische und die auf Eisenbestimmung beruhenden Methoden übereinstimmende Resultate.

Physiologische Eigenschaften: Das Hämoglobin wird an allen Stellen des Tierkörpers, wo das Blut mit molekularem Sauerstoff in Berührung kommt, also hauptsächlich in den Capillaren der Lunge, der Kiemen oder der Trachealröhren niederer Tiere durch Sauerstoffaufnahme in Oxyhämoglobin umgewandelt. Die Umwandlung ist keine vollständige, indem das aus den Lungen abfließende Blut noch bis etwa 15% reduziertes Hämoglobin enthält. Der Grad der Sauerstoffaufnahme hängt unterhalb der Grenze der praktisch möglich vollständigen Sättigung vom Grade der Sauerstoffdiffusion durch die Alveolarwand, ferner von der Geschwindigkeit des Blutstromes ab. Die Sauerstoffdiffusion ist ceteris paribus vom Unterschied zwischen der Sauerstoffspannung des Blutes in den Lungencapillaren und dem der Alveolarluft abhängig. Einige Autoren neigen zur Annahme einer aktiven Tätigkeit der Alveolarwand bei der Überführung des Sauerstoffs aus der Alveolarluft in die Lungencapillaren, andere dagegen schließen sich der älteren Pflügerschen Auffassung an, wonach die Sauerstoffüberführung ausschließlich durch Diffusion stattfindet[5]).

Die Sauerstoffspannung des arteriellen Blutes beträgt nach Bohr[6]) 136,5 mm Hg, nach Frédericq[7]) ist sie sehr schwankend und liegt meistens zwischen 91—106 mm Hg.

Der im Oxyhämoglobin (resp. Arterin) locker gebundene Sauerstoff wird während des Passierens des Blutes durch die Capillaren der Gewebe an diese abgegeben. Das Muskelgewebe[8]), Lebergewebe und Hirngewebe entziehen dem Oxyhämoglobin den Sauerstoff auch in vitro[9]). Das venöse Blut enthält überwiegend reduziertes Hämoglobin neben wechselnden Mengen von Oxyhämoglobin. Das Oxyhämoglobin des Blutes wird um so vollständiger reduziert, je länger das Blut in den Geweben verweilt und je stärker das betreffende Organ arbeitet, die Lungen und Kiemen nehmen — falls sie normal funktionieren — eine Ausnahmestellung ein.

Das Oxyhämoglobin wird in den Geweben nicht nur vom Sauerstoff befreit, sondern auch mit CO_2 beladen. Die Kohlensäure tritt jedoch nicht auf die Stelle des Sauerstoffes ein. Der hohe Partiardruck der Kohlensäure in den Geweben bewirkt durch die Verminderung der

---

[1]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1900**, 39.

[2]) Gallerani, Archivio per la scienze medicale **1901**, Heft 1; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **31**, 145 [1904].

[3]) A. Jolles, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **82**, 601 [1905]. — M. Pekár, Orvosi Hetilap **1903**, 690; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 241 [1902].

[4]) L. G. de Saint-Martin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **53**, 302 [1901].

[5]) A. Krogh, Skand. Archiv f. Physol **23**, 278 [1910].

[6]) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **1**, 293 [1887].

[7]) L. Frédericq, Arch. de Biol. **14**, 105 [1895].

[8]) N. Gréhant u. Quinquand, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1439 [1888]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **18**, 50 [1889].

[9]) A. Schmidt, Preyers Samml., physiol. Abt., 1. Reihe, 3. Heft. Jena 1876; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **6**, 91 [1877].

Sauerstoffkapazität des Hämoglobins eine vollständigere Abgabe des Sauerstoffs. Mit der Abnahme des CO_2-Druckes (in den Lungen) steigt die Sauerstoffkapazität des Blutes wieder[1])[2])

Die Sauerstoffkapazität des Blutes ist ceteris paribus seinem Hämoglobingehalt proportional.

Durch die Behandlung von Kaninchen mit von fremden Eiweißkörpern freiem, nach Ide-Demees dargestelltem Oxyhämoglobin läßt sich ein Antihämoglobinserum gewinnen, welches das aus den Blutkörperchen ausgetretene Oxyhämoglobin ausfällt, die Blutkörperchen aber weder auflöst noch agglutiniert[3]).

Die Saponin-Hämolyse wird durch das gelöste Hämoglobin gehindert[4]).

Das in die Gewebe in Form von Blutergüssen gelangte Hämoglobin wandelt sich hier allmählich in Hämatoidin um. Der Farbstoff der normal zerfallenden Blutkörperchen wird durch die Leberzellen in Gallenfarbstoff umgewandelt. Wenn die Menge des freien Hämoglobins gewisse Grenzen überschreitet, so erscheint Hämoglobin (resp. Methämoglobin) im Harne, sonst wird nur die Absonderung des Gallenfarbstoffes gesteigert und es erscheint unter Umständen Gallenfarbstoff im Harne[5])[6]). Das Hämoglobin wird durch die normale Leber auch im Brutschranke zerstört[7]).

Phlebin (Hämochrom), Arterin (Oxyhämochrom).[8])

Der rote Blutfarbstoff der intakten Blutkörperchen. Es soll eine echte chemische Verbindung des Stroma mit Oxyhämoglobin (Arterin) resp. reduziertem Hämoglobin (Phlebin) darstellen. Das Phlebin soll mit CO eine dem Kohlenoxydhämoglobin analoge Verbindung, das Kohlenoxydphlebin, bilden. Die Existenz dieser Verbindungen ist nicht einwandfrei bewiesen.

Pseudohämoglobin.[9])

Ein hypothetisches Zwischenprodukt bei der Reduktion des Oxyhämoglobins zu reduziertem Hämoglobin durch Sulfhydrate, auf dessen Existenz auf Grund der irrtümlichen[10]) Vorstellung gefolgert wurde, daß das Oxyhämoglobin seinen locker gebundenen Sauerstoff stufenweise abgibt.

Parahämoglobin.

Zusammensetzung: 54,91% C, 7,04% H, 17,04% N, 0,68% S, 0,468% Fe, 19,86% O[11])

Bildung: Aus Oxyhämoglobin (nicht aber aus Kohlenoxydhämoglobin oder Methämoglobin) durch die Einwirkung von starkem Alkohol.

Darstellung: Man versetzt eine konz. Lösung von zweimal umkrystallisiertem Oxyhämoglobin aus Pferdeblut mit etwas mehr als dem fünffachen Vol. 93 proz. Alkohols. In 16 Stunden erstarrt bei 8° C das ganze Gemisch zu einem Krystallbrei[11]). Man übergießt das zweimal umkrystallisierte und mit 15 proz. Alkohol ausgewaschene Oxyhämoglobin aus Pferdeblut mit dem 10 fachen Gewicht abs. Alkohols und läßt einige Stunden im Eisschrank stehen[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kurze, dicke, doppeltbrechende Prismen des rhombischen[11]) (quadratischen)[12]) Systems, welche etwas dunkler gefärbt sind als die entsprechenden Krystalle des Oxyhämoglobins. Die Krystalle zeigen die Absorptionsstreifen

---

1) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **4**, 253 [1890].

2) Chr. Bohr, K. Hasselbach u. A. Krogh, Skand. Archiv f. Physiol. **16**, 402 [1904]; Centralbl. f. Physiol. **17**, 661 [1904].

3) O. Demees, La Cellule **24**, 423 [1907]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 1079 [1908].

4) Walter Frei, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 646 [1906].

5) J. Fürst Tarchanoff, Archiv f. d. ges. Physiol. **9**, 53 [1874].

6) Rich. Stern, Archiv f. pathol. Anat. **123**, 33 [1891].

7) L. Heß u. P. Saxl, Biochem. Zeitschr. **19**, 274 [1909].

8) F. Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie. Berlin 1879. S. 380; Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 477 [1899]. — H. U. Kobert, Inaug.-Diss. Stuttgart 1901. — Chr. Bohr, Nagels Handbuch d. Physiol. d. Menschen I. Braunschweig 1905. **1**, 1. Hälfte, S. 70.

9) M. Siegfried, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1890**, 385.

10) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 140.

11) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 392 [1885].

12) B. Lachowicz u. M. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2126 [1885].

des Oxyhämoglobins[1]). Sie werden durch wasserfreien Äther oder Alkohol nicht verändert, schwellen aber durch Wasser an und brechen das Licht in diesem Zustande nicht mehr doppelt, bis sie nicht wieder getrocknet werden[2]). Sie verlieren bei 115—120° C 1,88% Wasser und lassen sich dann in ein ziegelrotes Pulver zerkleinern[1]).

Unlöslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther und Wasser. Löslich in verdünnten fixen Alkalien und ammoniakalischem Alkohol. Es läßt sich aus mit NH_3 gesättigtem Alkohol unter Abschluß der Luft und der Feuchtigkeit ohne Zersetzung umkrystallisieren. Absorptionsspektrum der frischen ammoniakalisch-alkoholischen Lösung: ein Streifen zwischen D und E [2]). Nach mehreren Monaten wird die Farbe der Lösung bläulich und im Spektrum erscheinen zwei Streifen, welche denen des Oxyhämoglobins gleichen, nur etwas nach Violett hin verschoben sind. Die Lösungen in verdünnten fixen Alkalien sind braun mit einem Absorptionsstreifen im Rot[3]).

Das Parahämoglobin wird durch verdünnte Säuren sowie auch durch Sauerstoff und Feuchtigkeit in Hämatin und Eiweiß zerlegt[2]).

Kathämoglobin.[4])

(Neutrales Hämatin.)[5])

Bildung: Aus reduziertem Hämoglobin, Oxyhämoglobin oder Methämoglobin durch alkoholisches Kali, jodsaure Salze, Alkohol, Chloroform, Äther, alkoholische Kochsalzlösung unter Abspaltung von Eisen, welches sich im Reaktionsprodukt noch in organischer Bindung vorfindet[4])[5]). Aus Hämoglobin durch Pyridin als Zwischenprodukt bei der Hämochromogenbildung[6]).

Darstellung: Man versetzt 100 ccm einer möglichst konz. Oxyhämoglobinlösung mit 200 ccm 96 proz. Alkohols und 1—2 ccm konz. Kalilauge, erwärmt auf 60°, neutralisiert sofort mit HCl, kühlt gleich ab und verdünnt stark mit Wasser. Das ausgefällte Kathämoglobin wird durch wiederholtes Auflösen in NaCl-haltigem 60 proz. Alkohol bei 60° C und Ausfällen mit Wasser gereinigt[4]).

Die sedimentierten Blutkörperchen von 4 l Pferdeblut werden mit Hilfe des gleichen Volumens Äther nahe bei 0° gelöst, die Lösung auf 50—55° C erwärmt und mit 200 g Chloroform in geschlossenem Gefäß unter öfterem Lüften des Stöpsels einige Minuten geschüttelt und in 55° C warmes Wasser gestellt. Das in Form eines roten flockigen Niederschlages sich ausscheidende „neutrale Hämatin" (Kathämoglobin) wird durch wiederholtes Dekantieren mit Wasser, 96 proz. Alkohol und Äther gereinigt[7]).

Man überführt den Farbstoff einer 1—2 proz. filtrierten Blutkörperchenlösung in Methämoglobin mittels Ferricyankali und schüttelt die Lösung mit 2 Volumproz. Chloroform, bis die braune Farbe ins Hellrote umschlägt. Der Niederschlag wird gesammelt und bei Zimmertemperatur getrocknet[6]).

Man versetzt eine konz. Blutkörperchenlösung mit einer 35 proz. Formaldehydlösung im Überschuß, filtriert nach 2 Tagen und wäscht den dunkelbraunen Niederschlag bis zum Rotwerden[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ein dem Methämoglobin nahestehender amorpher Körper mit geringerem Eisengehalt (0,264%)[4]). Unlöslich in Wasser, in wässerigen NaCl- und $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen, Alkohol, Chloroform, Aceton, Äther. Löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, in alkoholischen und acetonhaltigen NaCl- und $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen, in schwach saurem oder alkalischem Alkohol.

Die Lösung in NaCl-haltigem Alkohol ist in der Kälte braunrot mit 2 Absorptionsstreifen bei $\lambda = 574—557\ \mu\mu$ und $\lambda = 544—521\ \mu\mu$, in der Wärme braun mit einem dritten Streifen im Rot. Die Lösung in ammoniakalischem Wasser zeigt 3 Absorptionsstreifen bei $\lambda = 642—621\ \mu\mu$,

---

[1]) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 392 [1885].
[2]) B. Lachowicz u. M. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2126 [1885].
[3]) Über die Spektroskopie des Parahämoglobins s. auch F. Krüger, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**, 67 [1903].
[4]) K. H. L. van Klaveren, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 293 [1901].
[5]) V. Arnold, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1899**, 9; Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 78 [1899].
[6]) W. J. Dilling, Atlas der Krystallformen u. Absorptionsbänder der Hämochromogene. Stuttgart 1910.
[7]) E. Formánek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 420 [1900].

$\lambda' = 580—562\ \mu\mu$ und $\lambda'' = 543—522\ \mu\mu$, die in kochsalzhaltigem Alkohol + 96proz. Alkohol einen bei $\lambda = 621—591\ \mu\mu$ [1]). Das Kathämoglobin wird durch 0,1% HCl in Globin und Hämatin zerlegt [2]). Luft- und sauerstoffbeständig [3]).

Derivate: Nitritkathämoglobin, Fluorkathämoglobin, Sulfkathämoglobin, Cyankathämoglobin, Kohlenoxydkathämoglobin, welche alle charakteristische Absorptionsspektren besitzen. Durch H_2O_2 und nachträgliches Einwirken von $(NH_4)_2S$ wird ein dem Biliverdin nahestehendes, oder mit diesem identisches grünes Pigment gebildet [3]).

Kohlenoxydhämoglobin.

Mol.-Gewicht 14 157 (?) [4]).

$C_{636}H_{1025}N_{164}S_3FeO_{189}CO$ (?) (aus Hundeblut).

$C_{609}H_{1005}N_{156}S_3FeO_{179}CO$ (?) (aus Schweineblut) [5]).

Vorkommen: Im Blute nach Einatmung von CO oder CO-haltigen Gasen (Leuchtgas). Es soll in Spuren auch im Blute normaler Tiere (Hund, Meeraal) vorkommen [6]) [7]) [8]).

Bildung: Aus reduziertem Hämoglobin durch Aufnahme von 1,34 ccm [9]) CO (gemessen bei 0° und 760 mm Hg Druck) pro 1 g Hämoglobin, aus Oxyhämoglobin durch die Aufnahme derselben Menge CO und Abgabe von ebensoviel O_2 [9]) [10]). Die Bildung von Kohlenoxydhämoglobin wird durch die Gegenwart von Kohlensäure nicht gestört [11]).

Darstellung: Die Lösung der vom Serum möglichst vollkommen getrennten Blutkörperchen (vgl. auch Darstellung des Oxyhämoglobins) wird mit reinem Kohlenoxyd geschüttelt, auf 0° abgekühlt und mit $^1/_4$—$^1/_3$ Vol. gleichfalls gekühltem absol. Alkohol allmählich versetzt. Beim Stehen an kühlem Orte scheidet sich das Kohlenoxydhämoglobin krystallinisch aus. Reinigung: Wiederholtes Waschen mit einer kalten Mischung von 1 T. Alkohol und 3 T. Wasser, Umkrystallisieren aus Wasser unter wiederholter Sättigung mit Kohlenoxyd und Anwendung von Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellrote, sehr schön pleochromatische, doppeltbrechende, dem Oxyhämoglobin isomorphe Krystalle, welche bei einem Querdurchmesser von $^1/_2$ mm bis zu 5—6 mm Länge haben können [5]). Es kommen auch knollige Massen (isodiametrische Krystalle) und Oktaeder vor. Sie lassen sich über P_2O_5 getrocknet ferner unter Alkohol oder Äther gut aufbewahren, werden aber bei der Berührung mit Wasser rasch amorph [12]).

Die Krystalle erweisen sich im magnetischen Felde von 1000 CGS-Einheit Stärke bei einem Strome von 5 Amp. stark diamagnetisch [13]). In Wasser und in verdünntem Alkohol schwerer löslich als das entsprechende Oxyhämoglobin. Die Farbe der wässerigen Lösung ist der des Oxyhämoglobins gleich, jedoch etwas bläulich. Absorptionsspektrum: im sichtbaren Teile zwei Streifen und zwar

bei $\lambda = 582{,}5—561{,}6\ \mu\mu$ und $\lambda = 550{,}5—522{,}2\ \mu\mu$ [14])
resp. „ $\lambda = 579—564\ \mu\mu$ „ $\lambda = 548—530\ \mu\mu$ [15])
Maxima „ $\lambda = 570\ \mu\mu$ „ $\lambda = 542\ \mu\mu$ [16]).

1) M. Takayama, Beiträge z. Toxikol. u. gerichtl. Medizin. Stuttgart 1905. — Fr. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie. Jena 1909. **1**, 695.
2) Über Kathämoglobin s. auch R. Kobert, Lehrb. d. Toxikol. 2. Aufl. **2**, 815 [1906].
3) W. J. Dilling, Mitgeteilt am VIII. internat. Physiologenkongreß 1910.
4) J. Marshall, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 81 [1882].
5) R. Külz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 384 [1883].
6) L. de Saint-Martin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 1036 [1898].
7) A. Desgrez u. M. Nicloux, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **126**, 758 [1898].
8) M. Nicloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 1169 [1902].
9) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1903**, 217.
10) Cl. Bernard, Leçons sur les affets des substances toxiques et médicamenteuses. Paris 1857. — F. Hoppe, Archiv f. pathol. Anat. **11**, 288 [1857].
11) J. Bock, Centralbl. f. Physiol. **8**, 385 [1894].
12) B. Lachowicz u. M. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2129 [1885].
13) A. W. Gamgee, The Lancet **1901**, II, 588.
14) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 477 [1889].
15) E. Ziemke u. F. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol., Suppl. **1901**, 177.
16) Rost, Franz u. Heise, zit. nach Fr. Müller, Handb. d. Biochemie **1**, 681 [1908].

Die Lage des Soretschen Bandes zwischen G und H entspricht genau der beim Oxyhämoglobin[1]).

Im Ultraviolett liegen nach Hiller[2]) zwei Streifen, welche mit denen des Oxyhämoglobins nicht identisch sind.

Spektrophotometrische Konstanten nach Hüfner[3]).

$$A_c \text{ (in der Spektralgegend } \lambda = 554\text{—}565\ \mu\mu) = 0{,}001383$$

$$A'_c \text{ (in der Spektralgegend } \lambda = 531{,}5\text{—}542{,}5) = 0{,}001263$$

$$\frac{\varepsilon'_c}{\varepsilon_c} = 1{,}095\,.$$

Die wässerigen Lösungen sind optisch aktiv.

$$[\alpha]_c = +10{,}8\,. \qquad (c = \lambda = 665\ \mu\mu)\ ^{4)}$$

Das Kohlenoxydhämoglobin dissoziiert bei abnehmendem CO-Drucke viel schwerer als das Oxyhämoglobin. Durchleitung von indifferenten Gasen[5])[6]) oder Evakuieren[7]) führen allmählich zur Abgabe von CO und Bildung von reduziertem Hämoglobin. Das Kohlenoxyd wird leichter bei der Durchleitung von Luft oder Sauerstoff unter Oxyhämoglobinbildung abgegeben[8])[9]).

Aus 1 g gelöstem Kohlenoxydhämoglobin lassen sich nach Bock[10]) durch die Luftpumpe 1,22 ccm CO entfernen, die CO-Abgabe soll jedoch bei seinen verschiedenen Präparaten verschieden gewesen sein.

Das Kohlenoxyd des Kohlenoxydhämoglobins läßt sich durch Stickoxyd unter Bildung von Stickoxydhämoglobin verdrängen[11])[12]). Aus 1 g frisch bereitetem Kohlenoxydhämoglobin entweichen dabei konstant 1,34 ccm CO (gemessen bei 0° und 760 mm HgDruck). Dieselbe CO-Menge wird auch durch Ferricyankali unter Bildung von Methämoglobin ausgetrieben[13])[14]). Das Kohlenoxydhämoglobin des frisch mit CO gesättigten Blutes büßt beim Stehen die Fähigkeit, CO auf diese Weise abzugeben, schon in wenigen Stunden teilweise ein[14]). Die Dissoziation erfolgt teilweise auch durch Belichtung mit der Quarzlampe. Das gebildete reduzierte Hämoglobin verbindet sich im Dunkeln mit dem abgespaltenen CO wieder[15]).

Beim Schütteln einer wässerigen Kohlenoxydhämoglobinlösung mit indifferenten Gasen in geschlossenem Raum wird CO abgegeben, bis sich ein Gleichgewicht zwischen CO, Kohlenoxydhämoglobin und reduziertem Hämoglobin einstellt. Die Dissoziationsformel lautet:

$$\frac{x\,p_c}{100 - x} = k\,.$$

(x = reduziertes Hämoglobin in Prozenten des Gesamtfarbstoffs, $100 - x$ = Kohlenoxydhämoglobin in Prozenten des Gesamtfarbstoffs, p_c = Partiardruck des Kohlenoxyds.)

---

1) A. W. Gamgee, Zeitschr. f. Biol. **34**, 505 [1897].
2) R. Hiller, Inaug.-Diss. Rostock 1904; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**, 140 [1906].
3) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 130.
4) A. W. Gamgee u. A. Croft Hill, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 1 [1904]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 913 [1903].
5) A. W. Gamgee, Journ. of Anat. and Physiol. London **1**, 339 [1867]; Schäfers Textbook of Physiol. Edinburgh u. London 1898. **1**, 238.
6) F. C. Donders, Archiv f. d. ges. Physiol. **5**, 20 [1872].
7) N. Zuntz, Archiv f. d. ges. Physiol. **5**, 581 [1872].
8) S. Podolinski, Archiv f. d. ges. Physiol. **6**, 553 [1872].
9) G. Piotrowski, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **45**, 433 [1893].
10) J. Bock, Diss. Kjöbenhavn 1895; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **25**, 437 [1896].
11) L. Hermann, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1865**, 659; Bericht über d. Fortschritte d. Anat. u. Physiol. im Jahre 1865, 247.
12) J. Marshall, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 81 [1882].
13) J. Haldane, Journ. of Physiol. **22**, 306 [1898].
14) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1903**, 217.
15) K. A. Hasselbach, Biochem. Zeitschr. **19**, 345 [1909].

Die Dissoziationskonstante k besitzt für eine 11proz. Lösung bei 32,7° C den Wert = 0,074. Auf Grund dieser Gleichung läßt sich die Dissoziationskurve des Kohlenoxydhämoglobins berechnen, welche anfangs sehr rasch, bei höherem Partiardruck des CO aber sehr allmählich ansteigt und sich asymptotisch einer Grenze nähert[1]).

Zahlenangaben zur Dissoziationskurve des Kohlenoxydhämoglobins.

p_c	x	$100 - x$
0,5	12,9	87,1
1,0	6,9	93,1
2,5	2,9	97,1
5,0	1,4	98,6
10,0	0,7	99,3
15,0	0,5	99,5
20,0	0,4	99,6
25,0	0,3	99,7
30,0	0,2	99,8
50,0	0,15	99,85
100,0	0,07	99,93

(p_c = Partiardruck des CO, x = dissoziierte Prozente, $100-x$ = nichtdissoziierte Prozente.)

Die Dissoziation soll nach Bock durch die Temperatur nicht beeinflußt werden[2]).

Wird eine Kohlenoxydhämoglobinlösung mit einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch geschüttelt, so wird das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxydhämoglobin, Oxyhämoglobin, CO_2 und O_2 nach Hüfner[3]) durch die Gleichung

$$x = \frac{Q\, v_c}{\varkappa\, v_o + v_c}$$

bestimmt.

(Q = die Gesamtmenge des vorhandenen Blutfarbstoffs, x = die Menge des nicht dissoziierten Kohlenoxydhämoglobins, v_o und v_c = die aktiven Massen $= \frac{p\, \alpha_t\, v}{760}$; p = Partiardruck des betreffenden Gases, α_t der unter den gegebenen Verhältnissen gültige Absorptionskoeffizient, v = Volumen der Lösung des Sauerstoffs resp. des Kohlenoxyds).

Für die Konstante $\varkappa$ $\left(= \frac{k}{k'}\right.$, Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten$\left.\right)$ bestimmte Hüfner den Wert 0,005. Auf Grund dieser Gleichung läßt sich für jedes Gemisch von CO und O_2 die Verteilung des Hämoglobins zwischen beiden Gasen berechnen, resp. aus einer berechneten Kurve ablesen.

Das Kohlenoxydhämoglobin besitzt die Fähigkeit, noch Kohlensäure aufzunehemen[4]).

Das Kohlenoxydhämoglobin widersteht der Fäulnis besser als das Oxyhämoglobin. Es wird auch von J, $KMnO_4$ und anderen Oxydationsmitteln schwerer angegriffen als dieses. Es wird durch Brenzkatechin, Hydrochinon oder Pyrogallol nicht verändert[5]).

Die Lösungen werden durch einen elektrischen Strom von 3—5 Milliampere Stärke entfärbt, der Farbstoff setzt sich ab und löst sich beim Aufhören des Stromes wieder auf[6]).

Der Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins und seine Unterscheidung vom Oxyhämoglobin kann auf folgenden Wegen geschehen.

Spektroskopisch: Die zwei Absorptionsstreifen werden durch die Zugabe von Schwefelammonium nicht zu einem Streifen vereinigt.

Spektrophotometrisch: Durch die Bestimmung des Hüfnerschen Quotienten $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ (= 1,095).

Durch folgende chemische Reaktionen: Aus dem mit dem gleichen Volumen NaOH (spez. Gew. 1,34) versetzten verdünnten kohlenoxydhaltigen Blut scheidet sich hell-

---

1) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1895**, 221.
2) J. Bock, Centralbl. f. Physiol. **8**, 385 [1895].
3) G. Hüfner, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **30**, 69 [1884].
4) J. Bock, Diss. Kjöbenhavn 1895.
5) F. Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. **4**, 1616.
6) A. W. Gamgee, The Lancet **1901**, I, 588.

rotes Kohlenoxydhämochromogen, aus dem normalen Blute grünlichbrauner Hämatinniederschlag aus[1]). Von Welzel[2]) wurden folgende Reaktionen empfohlen:

Reagens	Niederschlag und Färbung mit CO-Blut	mit normalem Blut
$ZnCl_2$ + sehr verdünntes Platinchlorid	blaßrot	braunschwartz
Heißes Wasser	himbeerenrot	graubraun
5 proz. Carbolsäure	carminrot	braunrot
Phosphorwolframsäure	carminrot	braunrot
Ferrocyankali + Essigsäure	hellrot	schwarzbraun
Tannin	bläulich hellrot	gelblich hellrot, später braun
40 proz. Phenylhydrazin	hellrot	dunkelrot, später schwarz.

Kohlenoxydblut gibt bei der Behandlung mit einer mit NH_3 abgestumpften Lösung von Kupferchlorür oder irgendeines Kupferoxydsalzes ziegelroten Niederschlag[3]). Kohlenoxydblut färbt sich beim Kochen mit Chinin carminrot, normales Blut braun[4]). Im Absorptionsspektrum des nach Schulz, Kunkel und Welzel aus Kohlenoxydblut mit Tannin gewonnenen Niederschlages ist im Rot ein charakteristischer Streifen zu sehen[5]).

Quantitative Bestimmung: Colorimetrisch durch Vergleichen mit einer Standardlösung von Kohlenoxydhämoglobin in irgendeinem Colorimeter.

Spektrophotometrisch auf Grund der Gleichungen

$$c = A_c \varepsilon = A'_c \varepsilon' ,$$

falls kein anderer Farbstoff vorhanden ist[6]).

Näheres darüber sowie über die Bestimmung der relativen und absoluten Menge des Kohlenoxydhämoglobins neben reduziertem Hämoglobin oder Oxyhämoglobin siehe bei der Bestimmung dieses letzteren.

Physiologische Eigenschaften: Das Kohlenoxydhämoglobin ist nicht fähig, die Sauerstoffversorgung des Körpers zu vermitteln. Infolge seiner geringen Dissoziationsspannung genügt schon ein geringer Kohlenoxydgehalt der eingeatmeten Luft, um einen beträchtlichen Teil des Hämoglobins in Kohlenoxydhämoglobin zu überführen. Bei Hunden wird das Blut beim Einatmen eines 0,2% CO enthaltenden Gasgemisches zur Hälfte mit CO gesättigt[7]).

Das Blut von lebenden Karpfen, welche in ein Gemisch von 3 l Wasser und 120 ccm mit Kohlenoxyd gesättigtem Hundeblut gesetzt werden, nimmt von diesem so viel CO auf, daß es schließlich an CO reicher wird als das umgebende Medium[8]).

Für Kaninchen ist nach Welzel die Sättigung von $^3/_4$ des Blutes mit CO tödlich[2]). Nach Dreser[9]) tritt der Tod bei Kaninchen in Urethannarkose ein, wenn 20—50% des Hämoglobins sich mit CO verbunden haben. Führt die Kohlenoxydvergiftung nicht zum Tode, so verschwindet das Kohlenoxyd allmählich aus dem Blute. Die CO-Abgabe geht bedeutend rascher vor sich, wenn anstatt Luft Sauerstoff eingeatmet wird[10]).

Die Dissoziation des Kohlenoxydhämoglobins wird in Gegenwart von Sauerstoff durch die Lungengewebe[11]) und speziell durch ein Nucleohiston desselben befördert[12]).

[1]) F. Hoppe, Archiv f. pathol. Anat. **13**, 104 [1858]. — E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 227 [1887].

[2]) A. Welzel, Verhandl. d. physikal.-medizin. Gesellschaft Würzburg **2**, 942 [1889]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 109 [1890]; Chem. Centralbl. **1889**, II, 942.

[3]) St. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 225 [1885].

[4]) St. von Horoszkievicz u. H. Marx, Berl. klin. Wochenschr. **43**, 1156 [1906].

[5]) A. de Dominicis, Boll. di Chim. e di Farm. **47**, 258 [1908]; Chem. Centralbl. **1908**, **II**, 66.

[6]) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 130.

[7]) G. Hüfner u. R. Külz, Journ. f. prakt. Chemie **28**, 256 [1883].

[8]) M. Nicloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **53**, 955 [1901]. — L. Camus u. M. Nicloux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 792 [1903].

[9]) H. Dreser, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **29**, 125 [1891].

[10]) N. Gréhant, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 574 [1901].

[11]) A. Montuori, R. accad. delle Sc. Fis. e Mat. di Napoli **1900**, Heft 182; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **30**, 180 [1901].

[12]) A. Montuori, Gazzetta internat. di Med. **7**, 311 [1904]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 226 [1905].

Stickoxydhämoglobin.

Bildung: Aus reduziertem Hämoglobin, Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin[1]) oder Methämoglobin[2]) bei der Behandlung der Lösungen mit NO oder Nitriten. Bei Vergiftungen durch Nitrite (auch Amylnitrit) oder Hydroxylamin, neben Methämoglobin[3]). Das reduzierte Hämoglobin verbindet sich direkt mit dem NO. Vom Oxyhämoglobin wird zuerst der locker gebundene Sauerstoff entzogen. Wirkt das NO auf Oxyhämoglobin in Gegenwart von Harnstoff ein, so entweicht freier Stickstoff[4]).

Bei der Umwandlung von 1 g Methämoglobin in Stickoxydhämoglobin werden 2,685 g NO (gemessen bei 0° und 760 mm Hg Druck) verbraucht[5]).

Darstellung: Eine konzentrierte Lösung von reduziertem Hämoglobin, Methämoglobin oder Kohlenoxydhämoglobin wird mit reinem NO behandelt und das gebildete Stickoxydhämoglobin in gleicher Weise wie das Oxyhämoglobin mit Alkohol krystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Krystalle sind denen des Oxyhämoglobins in Form und Farbe gleich[6]). Die verdünnten wässerigen Lösungen sind prächtig rosenrot, die konzentrierten dunkel purpurrot, nicht dichroitisch.

Im sichtbaren Teil des Spektrums liegen den Oxyhämoglobinstreifen entsprechend, jedoch etwas nach rotwärts verschoben 2 weniger dunkle und weniger scharf begrenzte Absorptionsstreifen[4]). Die Steifen ändern ihre Lage bei der Behandlung der Lösung mit Reduktionsmitteln nicht[7]). Im äußersten Violett liegt zwischen *G* und *H* bei $\lambda = 420{,}5\,\mu\mu$ ein dem analogen Streifen des Kohlenoxydhämoglobins völlig entsprechender Streifen[8]). Die Verbindung des Hämoglobins mit NO ist fester als die mit CO. Durch einen anhaltenden Strom von Wasserstoff läßt sich jedoch auch das Stickoxyd austreiben[9]).

Zum Nachweis dienen außer dem spektroskopischen Verhalten die folgenden Reaktionen. Durch Kochen der wässerigen Lösung entsteht ein rotes Gerinnsel, das an der Luft seine Farbe nicht ändert. Auf Zusatz von Essigsäure und Ferricyankali geht die Umwandlung in Methämoglobin nur sehr langsam vor sich[10]).

Nitritmethämoglobin.[11])

Wahrscheinlich ein Gemisch von Methämoglobin und Stickoxydhämoglobin[3]).

Hämorrhodin.

Ein durch K. B. Lehmann[12]) aus Schinken und verschiedenen Würsten, ferner aus mit Spuren von Schwefelsäure und einem Nitrit gekochtem Fleisch oder Blut mit neutralem Alkohol ausgezogener, auch in Äther und neutralem Glycerin löslicher Farbstoff, welcher im Spektrum vor *D* und vor *E* zwei Absorptionsstreifen zeigt. Der Farbstoff geht bei der Behandlung mit Säuren, Alkalien oder Schwefelammon leicht in saures oder alkalisches Hämatin resp. Hämochromogen über.

Hämorubin.

Ein von K. B. Lehmann[12]) in der Nitritschwefelsäure-Fällung des Blutes gefundene Farbstoff.

---

[1]) G. Hüfner u. J. Otto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 65 [1882]. — G. Hüfner u. R. Külz, Zeitschr. f. physiol. Cheme **7**, 366 [1883].

[2]) L. Hermann, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1865**, 659; Bericht über d. Fortschritte d. Anat. u. Physiol. im Jahre 1865, 247. — F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1867. Heft 2, S. 204.

[3]) J. Haldane, R. H. Makgill u. A. E. Mavrogordato, Journ. of Physiol. **21**, 160 [1897].

[4]) G. Hüfner u. R. Külz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 366 [1883].

[5]) G. Hüfner u. B. Reinbold, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, Suppl. 391.

[6]) E. F. v. Gorup-Besanez, Lehrb. d. physiol. Chemie. Braunschweig 1874. S. 161.

[7]) J. Marshall, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 81 [1882]. — J. Haldane, R. H. Makgill u. A. E. Mavrogordato, Journ. of Physiol. **21**, 160 [1897].

[8]) A. W. Gamgee, Zeitschr. f. Biol. **34**, 503 [1897].

[9]) S. Podolinski, Archiv f. d. ges. Physiol. **6**, 553 [1872].

[10]) Fr. Müller, Handb. d. Biochemie **1**, 688 [1909].

[11]) R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **82**, 624ff. [1900].

[12]) K. B. Lehmann, Sitzungsber. d. physikal.-medizin. Gesellschaft zu Würzburg **1899**, 51; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **29**, 173 [1900].

Cyanhämoglobin.

(Cyanmethämoglobin[1], Cyanwasserstoffhämoglobin[2], Cyanwasserstoffoxyhämoglobin[3], Photomethämoglobin.[4])

Bildung: Aus Methämoglobin bei der Auflösung der Krystalle in $^1/_2$proz. Blausäure, bei der Behandlung der wässerigen Lösung mit Blausäure oder Cyaniden; durch Licht in Gegenwart von Ferricyankali. Aus Oxyhämoglobin bei der Einwirkung von HCN bei 40°, mit Leichtigkeit, aus reduziertem Hämoglobin unter denselben Bedingungen, nur allmählich. Kohlenoxydhämoglobin und Stickoxydhämoglobin liefern kein Cyanhämoglobin[5]).

Darstellung: Man bereitet aus mehrfach umkrystallisiertem Methämoglobin eine möglichst konz. Lösung mit 0,5proz. Blausäure, versetzt diese mit $^1/_4$ Vol. kaltem Alkohol und läßt an kaltem Orte krystallisieren[5]).

Physiologische Eigenschaften: Es kommt bei Cyanvergiftungen nicht zur Bildung nachweisbarer Mengen von Cyanhämoglobin. Dies selbst ist nicht giftig[5]), es ist auch im Organismus sehr beständig. Die Ausscheidung der in Form von Cyanhämoglobin eingeführten Blausäure geschieht sehr allmählich durch die Lungen[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Cyanhämoglobin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in zwei Formen: 1. In der Wärme zerfließende Prismen, häufig mit einer stumpfen Pyramide an einem Ende. Die Krystalle enthalten 5,877—5,860% Krystallwasser. Sie gehen beim Umkrystallisieren in die zweite Form über. 2. Rhomben, welche der Wärme gegenüber resistenter sind und 10,474—10,627% Krystallwasser enthalten[5]).

In Wasser leichter löslich als das Methämoglobin[5]).

Die wässerigen Lösungen sind hellrot, etwas gelblicher als die des Oxyhämoglobins. Ein Absorptionsstreifen bei $\lambda = 579—520\ \mu\mu$. Die rechte Hälfte des Spektrums ist von $\lambda = 487\ \mu\mu$ an völlig dunkel[7]). Nach O. Leers[8]) liegt der Streifen bei $\lambda = 583—532\ \mu\mu$ und ändert seine Lage weder bei alkalischer noch bei schwach saurer Reaktion. R. Kobert[9]) beschreibt zwei Streifen bei $\lambda = 535\ \mu\mu$ und $\lambda = 460\ \mu\mu$.

Spektrophotometrische Konstanten nach R. v. Zeynek[5]):

$$A_{cy} \text{ (im Spektralgebiet } \lambda = 554—565\ \mu\mu) = 0{,}001829$$

$$A'_{cy} \text{ (im Spektralgebiet } \lambda = 531{,}5—542{,}5) = 0{,}001516$$

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = 1{,}205.$$

Das Cyanhämoglobin enthält 0,158% Cyan, was auf die molekulare Menge des Hämoglobins umgerechnet, einem Molekül Blausäure entspricht[5]).

Das Cyanhämoglobin ist sehr beständig[9]). Die Cyangruppe wird auch bei 40° im Vakuum nicht abgegeben. Bei der Destillation mit $CaCO_3$ oder mit Schwefelsäure geht ein blausäurehaltiges Destillat über. Es wird durch viel $(NH_4)_2S$ oder andere reduzierende Mittel[10]) allmählich, durch H_2S leicht[5]) in reduziertes Hämoglobin übergeführt[1]). Es wird durch H_2O_2 in Cyanhämatin und Eiweiß zerlegt[11]).

---

[1]) R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **82**, 603 [1900].

[2]) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen **2**, 206 [1867].

[3]) W. Preyer, s. bei Krukenberg, Chemische Untersuchungen zur wissenschaftlichen Medizin. Jena 1886. **1**, 80; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **16**, 11 [1887].

[4]) J. Bock, Skand. Archiv f. Physiol. **6**, 299 [1895].

[5]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 426 [1901].

[6]) Ang. de Dominicis. Boll. di Chim. e di Farm. **45**, 367 [1906]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 132 [1907].

[7]) E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 177.

[8]) O. Leers, Biochem. Zeitschr. **12**, 252 [1908].

[9]) R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **82**, 603 [1900].

[10]) C. Fr. W. Krukenberg. Chemische Untersuchungen zur wissenschaftlichen Medizin. Jena 1886. **1**, 80.

[11]) F. Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie. Berlin 1881. S. 384.

Sulfhämoglobin.
(Sulfomethämoglobin.)[1]

Vorkommen: Im faulenden Blute, an der Oberfläche von faulendem Fleische[2]. Im Blute von Menschen bei chronischer Obstipation[3].

Bildung: Aus reduziertem Hämoglobin, Oxyhämoglobin oder Kohlenoxydhämoglobin bei der Einwirkung von H_2S auf die wässerige Lösung oder auf das Blut[4]. Die Bildung von Sulfhämoglobin wird durch die Gegenwart anderer reduzierender Mittel stark befördert[5], durch Kohlensäure aber aufgehoben[4]. Die Bildung von Sulfhämoglobin im Blute hängt von der Alkalescenz und Temperatur des Blutes, ferner auch von der Art des Tieres ab[6].

Physiologische Eigenschaften: Das Sulfhämoglobin läßt sich im Blute von Warmblütern nach Einatmen von konz. H_2S nur dann nachweisen, wenn der Tod plötzlich eingetreten ist. Nach protrahiertem Einatmen kleiner Mengen von H_2S findet man im Blute kein Sulfhämoglobin. Bei Poikilothermen läßt sich dagegen das Sulfhämoglobin unter gleichen Umständen regelmäßig nachweisen[6].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die konz. Lösungen sind bei neutraler Reaktion dunkelrot, die verdünnten olivengrün. Absorptionsspektrum: ein gut abgegrenzter Streifen bei $\lambda = 610—625\ \mu\mu$[5]. Das Spektrum bleibt nach Zusatz von $(NH_4)_2S$ oder NH_3 unverändert[5]. Das Sulfhämoglobin ist eine ziemlich feste Verbindung, das H_2S läßt sich nur durch Zusatz von Säure unter Bildung von Acidhämoglobin[4] resp. Hämatin[6] austreiben.

Die Möglichkeit einer Umwandlung in reduziertes Hämoglobin ist sehr zweifelhaft[4]. Starke Lauge und $(NH_4)_2S$ bewirken Abspaltung von Hämochromogen[7].

Sulfooxyhämoglobin.

Ein von Borri[8] beschriebener Körper, der sich aus Oxyhämoglobin durch H_2S bilden und von dem aus reduziertem Hämoglobin sich bildenden Sulfhämoglobin verschieden sein soll.

Kohlenoxydsulfohämoglobin.

Eine Verbindung, welche sich aus Kohlenoxydhämoglobin durch H_2S oder aus Sulfohämoglobin durch CO bilden und einen vom Absorptionsstreifen des Sulfhämoglobins verschiedenen Streifen zeigen soll[5].

Selenhämoglobin.

Bildung: Aus Hämoglobin durch Selenwasserstoff.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dem Sulfhämoglobin sehr ähnlich. Im Absorptionsspektrum ein Streifen bei $\lambda = 613—628\ \mu\mu$[5].

Acetylenhämoglobin.[9]

Soll sich bei der Einwirkung von Acetylen auf Hämoglobin bilden, vom Oxyhämoglobin nicht stark abweichende Eigenschaften besitzen und das Acetylen sehr leicht abgeben[10]. Seine Existenz ist zweifelhaft.

Weiteres darüber und über Äthylenhämoglobin siehe im Nachtrag.

---

[1] F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. Heft 1, 151 [1866].
[2] F. Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie. Berlin 1881. S. 386.
[3] A. A. Hijinans van den Bergh, Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. **1905**, I, 719; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**, 172 [1906].
[4] E. Harnack, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 558 [1899].
[5] T. Wood Clarke u. W. H. Hurtley, Journ. of Physiol. **36**, 62 [1907].
[6] E. Meyer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **41**, 325 [1898].
[7] Trasaburo Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 405 [1890].
[8] L. Borri, Accad. di scienze lett. ed. arti in Modena **1902**; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**, 221 [1903].
[9] A. Bistrow u. O. Liebreich, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **1**, 220 [1868].
[10] L. Brocinier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 773 [1896].

Methämoglobin.

Zusammensetzung: 53,99% C, 7,13% H, 16,19% N, 0,66% S, 0,449% Fe, 21,58% O (?) [1]).

Das Methämoglobin enthält nach Hoppe-Seyler [2]) weniger, nach Hüfner und Külz [3]) ebensoviel Sauerstoff als das Oxyhämoglobin. Es unterscheidet sich von diesem durch die feste Bindung sämtlicher Sauerstoffatome. Es ist unentschieden, ob

$$Hb\langle^{OH}_{OH} \; ^{4)5)} \quad \text{oder} \quad Hb\langle^{O}_{O} \; ^{6)} \quad \text{oder} \quad Hb—OH \; ^{7)}.$$

Vorkommen: Im eingetrockneten oder eintrocknenden Blute, in den Schorfen, in alten Blutextravasaten, in pathologischen Cystenflüssigkeiten, Ovarialgeschwülsten, Stroma usw. [8]), im faulenden Blute bei gewissen Arten der Fäulnis [9]). Im zirkulierenden Blute nur unter pathologischen Umständen, besonders bei einer Reihe von Vergiftungen. Nach H. Aron [10]) sollen geringe Mengen des Methämoglobins auch im normalen Blute vorhanden sein. Im Harne bei Hämoglobinurie resp. Methämoglobinurie.

Bildung: Aus Oxyhämoglobin, reduziertem Hämoglobin oder Kohlenoxydhämoglobin durch verdünnte Laugen und Säuren oder Ferricyankali [11]) [12]). Im Blute soll sich nach Ham und Balean [13]) durch verdünnte Säuren kein Methämoglobin bilden. Nur aus Oxyhämoglobin beim Stehen der Lösung oder des lackfarbenen Blutes bei Zimmertemperatur an der Luft, bei der Verdunstung der Lösung, sehr leicht auch beim Umkrystallisieren des Oxyhämoglobins [1]) [14]), ferner durch eine Reihe von Mikroorganismen [9]). Durchströmen von Ozon [15]), durch nascierenden Wasserstoff [16]), durch Amylnitrit [17]) oder Natriumnitrit [18]).

Bei der Methämoglobinbildung durch Ferricyankali wird Sauerstoff frei und das Ferricyankalium wird gleichzeitig zu Ferrocyankalium reduziert. Die Reaktion hat vermutlich den folgenden Verlauf [12]):

$$2\,C_6N_6FeK_3 + 2\,H_2O = 2\,C_6N_6FeHK_3 + 2\,OH$$

$$Hb\langle^{O}_{O}\!\mid + \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = Hb\langle^{OH}_{OH} + O_2$$

Bei der Methämoglobinbildung aus Kohlenoxydhämoglobin entweicht unter den gleichen Umständen eine der Kohlenoxydkapazität des Hämoglobins entsprechende Menge von CO [12]) [6]) [19]).

Der Farbstoff der intakten Blutkörperchen (Arterin, Phlebin) wird durch Ferricyankali nicht angegriffen [20]). Als Gifte, welche auch in vivo, resp. intraglobulär Methämoglobin bilden, sind die folgenden Substanzen bekannt: Chlorate, Arsenwasserstoff, Nitrobenzol, Nitroglycerin [14]), die anorganischen Nitrate und Nitrite, viele Amidoverbindungen, wie Anilin, Amidotoluole, Paraamidophenole, Nitroaniline, Hydroxylamine, manche Chinoline, die Lor-

---

1) G. Hüfner u. J. S. Otto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 65 [1882].
2) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 149 [1878]; **6**, 166 [1882].
3) G. Hüfner u. R. Külz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 366 [1883].
4) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1907**, 463.
5) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 426 [1901].
6) J. Haldane, Journ. of Physiol. **22**, 301 [1898].
7) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 370 [1910].
8) F. Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie. Berlin 1881. S. 391.
9) M. Labbé, Arch. de méd. expér. et d'anat. pathol. [1] **15**, 365 [1903]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 1035 [1904].
10) H. Aron, Biochem. Zeitschr. **3**, 1 [1907].
11) A. Jäderholm, Zeitschr. f. Biol. **13**, 193 [1877]; **16**, 1 [1880].
12) R. von Zeynek, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1899**, 460.
13) Ch. E. Ham u. H. Balean, Journ. of Physiol. **32**, 312 [1905].
14) P. Dittrich, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **29**, 247 [1891].
15) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 121 [1877].
16) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 149 [1878].
17) W. D. Halliburton, Journ. of Physiol. **7**; Proc. Phys. Soc. **13**, II [1886].
18) A. W. Gamgee, Proc. Roy. Soc. of Edinburgh **1867**, 108.
19) G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1899**, 491.
20) von Mering, Zeitschr. f. physiol. Chemie **8**, 186 [1883].

chel (Helvella esculenta)[1], ferner KJ, $KMnO_4$, $AgNO_3$, Überosmiumsäure, Cl, Br, J[2]), Tannin[3]), Brenzcatechin[4]), Methylenblau[5]), Acetanilid (nur in vivo)[6]), Alloxanthin, Alloxan[7]), Toluylendiamin[8]), das Krötengift[9]) und zahlreiche andere.

Eine nach abnehmender Intensität der methämoglobinbildenden Wirkung geordnete Reihe von Substanzen wurde von Babel[10]) folgends gegeben: salzsaures p-Aminophenol, Chinin, Pyrogallol, salzsaures p-Phenylendiamin, Hydrochinon, salzsaures Benzidin, salzsaures o-Anisidin, salzsaures o-Phenylendiamin, o-Nitranilin, salzsaures Anilin, p-Nitranilin, salzsaures Dimethylanilin, Sulfanylsäure, salzsaures m-Phenylendiamin, m-Nitranilin, salzsaures Benzylamin, sulfanylsaures Na, anthranylsaures Na, Resorcin.

Durch $KMnO_4$, $KClO_3$, J, KJ, O_3, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol bildet sich aus Oxyhämoglobin leichter Methämoglobin als aus Kohlenoxydhämoglobin[4]).

Die Wirkung der Chlorate wird durch die Anwesenheit von NaCl gehindert, durch das Licht dagegen befördert[11]). Die Wirkung von Nitriten, Chloraten, Anilin und Antifebrin wird durch Alkalien (Carbonaten) gehindert)[12]).

Die Blutkörperchen verschiedener Tiere leisten der Wirkung der Chlorate gegenüber nicht denselben Widerstand. Das einmal aus dem Blutkörperchen ausgelöste Hämoglobin wird bei jedem Tiere mit derselben Leichtigkeit in Methämoglobin umgewandelt[13]).

Maschka[14]) wies darauf hin, daß im lebenden Körper bei Infektionen auch ohne Vergiftung Methämoglobin entstehen kann.

Nachweis: Spektroskopisch durch Prüfung der alkalischen und sauren Lösung. Spektrophotometrisch durch die Bestimmung des Quotienten $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$. Chemisch durch die tropfenweise Zugabe von H_2O_2 und spektroskopischen Nachweis des Wasserstoffsuperoxydmethämoglobins[15]).

Quantitative Bestimmung: Colorimetrisch durch das Vergleichen der Lösung mit einer Standardlösung von Methämoglobin in irgendeinem Colorimeter.

Spektrophotometrisch auf Grund der Gleichung

$$c = A_m \varepsilon = A'_m \varepsilon' .$$

(ε und ε' bedeuten die in den Hüfnerschen Spektralgegenden gefundenen Extinktionskoeffizienten. $A_m = 0{,}002077$, $A'_m = 0{,}001754$.)

Über die Bestimmung in Gegenwart von Oxyhämoglobin auf Grund der Vierordtschen Gleichung

$$Hb_m = 100\,n\,\frac{A_m A'_m (\varepsilon' A'_0 - \varepsilon A_0)}{A'_0 A_m - A_0 A'_m}$$

siehe bei der Bestimmung dieses letzteren. Die relativen Mengen beider Stoffe lassen sich jedem Werte von $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ entsprechend aus Hüfners[16]) Tabelle direkt ablesen. Zur Bestimmung

---

1) L. Lewin, Deutsche med. Wochenschr. **1897**, 216.
2) F. Marchand, Archiv f. pathol. Anat. **77**, 488 [1879].
3) Cl. Gautier u. M. Cordier, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **57**, 432 [1904]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 164 [1905].
4) Th. Weyl u. B. von Anrep, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1880**, 227.
5) Combemale, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **43**, 300 [1891]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **21** 64 [1892].
6) R. Lépine, Revue médicale **1887**, 306; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **17**, 58 [1888].
7) N. Kowalewsky, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1887**, 1.
8) L. Lapicque u. A. Vast, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **51**, 363 [1899].
9) A. Pugliese, Arch. di Farm. e di Terap. [2] **2** [1894]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **24**, 452 [1895].
10) A. Babel, Arch. sc. phys. nat. Genève [4] **22**, 146, 216 [1908]; Chem. Centralbl. **1906**, II, 1009.
11) A. Gröber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 343 [1908].
12) P. Masoin, Arch. internat. de Pharmakodynamie **5**, 307 [1898]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **28**, 143 [1899].
13) A. Talck, Archiv f. d. ges. Physiol. **45**, 304 [1889].
14) Maschka, Prager med. Wochenschr. **1893**, Nr. 19; zit. nach R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **82**, 603 [1900].
15) R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **82**, 603 [1900].
16) G. Hüfner, Archiv f. Anat. und Physiol. **1900**, 39.

der absoluten Menge überführt man das vorhandene Oxyhämoglobin durch Ferricyankali in Methämoglobin und bestimmt den Farbstoff als solchen.

Physiologische Eigenschaften: Das Methämoglobin ist nicht geeignet, die Sauerstoffversorgung des Körpers zu vermitteln. Das nach Aron unter normalen Verhältnissen im Blute vorhandene Methämoglobin soll durch die energische reduzierende Wirkung der Gewebe noch in reduziertes Hämoglobin (resp. Hämochrom) überführbar und somit zur Erfüllung der Rolle dieses letzteren Körpers noch fähig sein[1][2][3].

Die mit Methämoglobin stark beladenen Blutkörperchen zerfallen, selbst wenn sie durch Transfusion in die Blutbahn eines anderen Individuums derselben Tierart überführt werden.

Das aus den roten Blutkörperchen ausgetretene Methämoglobin verschwindet sehr rasch aus dem Kreislauf[4]. Es wird zum größten Teil in der Leber zu Gallenfarbstoff verarbeitet, es erscheint jedoch unter Umständen auch im Harne.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rehbraune, doppeltbrechende Prismen und Spindeln, zuweilen hexagonale Tafeln. Aus verdünnten Lösungen scheiden sich hexagonale Krystalle von über 1 mm Durchmesser, ferner Prismen von $^1/_2$ mm Länge aus[5]. Die Krystalle aus Schweine- oder Pferdeblut verlieren bei 110° in trocknem Wasserstoffstrom 11,29—11,39 Krystallwasser. Die Krystalle sind in Alkohol und Äther unlöslich und sehr haltbar[6], sie werden bei Berührung mit Wasser sofort amorph[7]. 100 ccm Wasser von 0° lösen 5,851 g Methämoglobin[8].

Die Lösungen sind bei der gleichen Konzentration weniger gefärbt als die des Oxyhämoglobins. Sie sind bei neutraler oder schwach saurer Reaktion rehbraun; im sichtbaren Teil des Spektrums liegen 4 [5][9][10][11][12], im äußersten Violett 1 [11][12][13] Streifen und zwar bei

	I	II	III	IV	V
λ =	631	580	539	500 $\mu\mu$ [5]	—
λ =	633	580	538,5	500 $\mu\mu$ [9]	—
λ =	630—620	588—579	556—542	518—486 $\mu\mu$ [10]	—
λ =	626	575	533	499	410 $\mu\mu$ [11]
λ =	622	581	539	499	430 $\mu\mu$ [12]

Der II. und III. Streifen werden von manchen Autoren auf Verunreinigung mit Hb_0 zurückgeführt[11][14][15][16], von anderen dagegen als für das Methämoglobin selbst charakteristisch aufgefaßt[17][18][19][20]. Dittrich[3] konnte nur die zwei ersten Streifen beobachten, nicht aber die Streifen III und IV. Nach Ville und Derrien[21] liegt der erste Streifen bei $\lambda = 634\ \mu\mu$ und wird durch die Zugabe von Fluoriden auf $\lambda = 612\ \mu\mu$ verschoben.

In Gegenwart von Fluoriden zeigen sich Absorptionsstreifen bei λ = 612, 575, 549, 527, 494 $\mu\mu$ [21][22].

---

[1] H. Aron, Biochem. Zeitschr. **3**, 1 [1906].
[2] A. Bornstein u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1907**, 470.
[3] P. Dittrich, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **29**, 247 [1892].
[4] F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **5**, 1 [1881].
[5] A. Jäderholm, Nord. med. Arkiv **16**. Nr. 17 [1884]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **14**, 113 [1885].
[6] A. Jäderholm, Zeitschr. f. Biol. **20**, 419 [1884].
[7] Br. Lachowicz u. M. Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 2129 [1885].
[8] G. Hüfner u. J. Otto, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 65 [1882].
[9] H. Bertin-Sans, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **106**, 1243 [1888].
[10] E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. S. 177, Tafel II.
[11] L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].
[12] Fr. Müller, nach den Spektrogrammen von Rost, Franz u. Heise, Oppenheimers Handb. d. Biochemie. **1**, 699 [1908].
[13] R. Hiller, Diss. Rostock 1904.
[14] F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 121 [1877].
[15] L. Lewin, Deutsche med. Wochenschr. **1897**, 217.
[16] J. Formánek, Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 505 [1901].
[17] A. Jäderholm, Archiv f. pathol. Anat. **77**, 488 [1879].
[18] J. Ville u. R. Derrien, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 743. 1195 [1905].
[19] E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, 177.
[20] Fr. Müller, Handb. d. Biochemie **1**, 700 [1908].
[21] J. Ville u. R. Derrien, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 743 [1905].
[22] M. Piettre u. A. Vila, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1350 [1905].

Die alkalischen Lösungen sind bräunlich weichselrot. Im sichtbaren Teil des Absorptionsspektrums liegen 3, im äußersten Violett 2 Streifen und zwar bei

	I	II	III	IV	V
λ =	602	578	539 $\mu\mu$ [1])	—	—
λ =	605—597	589—579	558—535 $\mu\mu$ [2])	—	—
λ =	608	579	540	493	415 $\mu\mu$ [3])

(Siehe auch die Spektrogramme von Rost, Franz und Heise)[4]).

Spektrophotometrische Konstanten der mit 0,1% Na_2CO_3 bereiteten Lösung von Methämoglobin aus Pferde- und Schweineblut nach Zeynek[5]):

$$A_m \text{ (in der Spektralgegend } \lambda = 554\text{—}565\ \mu\mu) = 0{,}002077$$

$$A'_m \text{ (in der Spektralgegend } \lambda = 531{,}5\text{—}542{,}5\ \mu\mu) = 0{,}001754$$

$$\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon_m} = 1{,}185.$$

Dieselben Konstanten gelten auch für das Methämoglobin aus dem Blut der Thalassochelys corticata[6]), und wahrscheinlich der verschiedensten anderen Tiere.

Die neutrale Lösung wird durch die Durchströmung von Wasserstoff alkalisch gemacht, die „neutrale“ Farbe wird durch das Schütteln mit Luft wiederhergestellt[1]).

Das Methämoglobin ist nach Hoppe-Seyler selbst als eine schwache Säure aufzufassen.

Das Methämoglobin gibt weder beim Durchleiten indifferenter Gase, noch im Vakuum Sauerstoff ab. Es ist auch nicht fähig, Sauerstoff locker zu binden. CO wird vom Methämoglobin ebenfalls nicht aufgenommen[7]). Es wird beim Faulen in zugeschmolzenem Rohre oder durch reduzierende Mittel in reduziertes Hämoglobin umgewandelt[8]). Wenn man die so behandelte Lösung mit Luft durchschüttelt, so erscheint das Spektrum des Oxyhämoglobins[9]). Dieselbe Umwandlung erfolgt auch durch die Einwirkung des starken Lichtes im Vakuum[10]). Die Wirkung des überschüssigen Hydrazinhydrats geht weiter, indem sich über Hämochromogen farblose Produkte bilden.

CO_2 wird vom Methämoglobin ebenso gebunden wie vom Oxyhämoglobin. Die Menge der locker gebundenen Kohlensäure hängt vom Drucke des Gases ab. Die Dissoziationskurve entspricht der des Carbohämoglobins[11]).

Durch NO wird aus dem Methämoglobin Sauerstoff verdrängt[12])[13]); in Gegenwart von Harnstoff entweicht aus der Lösung Stickstoff, dessen Menge der des freigewordenen Sauerstoffs entspricht. Es ist wichtig, daß aus dem Oxyhämoglobin bei der gleichen Reaktion dieselbe Sauerstoffmenge frei wird, resp. dieselbe Stickstoffmenge aufgefangen werden kann, wie aus der entsprechenden Menge Methämoglobin[13]). Das Methämoglobin wird dabei in Stickoxydhämoglobin umgewandelt. Bei der Umwandlung von 1 g Methämoglobin werden 2,685 ccm (= 2 × 1,34) NO (gemessen bei 0° und 760 mm Druck) verbraucht[14]).

Cyanwasserstoff wird vom Methämoglobin unter Bildung von Cyanhämoglobin aufgenommen[15])[16]).

---

[1]) A. Jäderholm, Nord. med. Arkiv **16**, Nr. 17 [1884]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **14**, 113 [1885].
[2]) E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 177.
[3]) L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].
[4]) Fr. Müller, Handb. d. Biochemie **1**, 700 [1908].
[5]) R. von Zeynek, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1899**, 460.
[6]) Fr. Bardachzi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 465 [1906].
[7]) H. Bertin-Sans u. J. Moitessier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **113**, 210 [1892].
[8]) Trasaburo Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 405 [1890].
[9]) H. Aron, Biochem. Zeitschr. **3**, 1 [1907].
[10]) K. A. Hasselbach, Biochem. Zeitschr. **19**, 354 [1909].
[11]) Chr. Bohr, Skand. Archiv f. Physiol. **8**, 363 [1898].
[12]) J. G. Otto, Archiv f. Anat. u. Physiol. **31**, 245 [1883].
[13]) G. Hüfner u. R. Külz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **75**, 366 [1883].
[14]) G. Hüfner u. B. Reinbold, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, Suppl. 391.
[15]) R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **82**, 603 [1900].
[16]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 431 [1901].

Durch H_2O_2 entsteht unter charakteristischer Veränderung des Spektrums Wasserstoffsuperoxydmethämoglobin[1]).

Durch Fluoride und $(NH_4)_2S$ soll sich Fluormethämoglobin bilden und die Absorptionsstreifen eine Verschiebung erleiden[2]). Die Berechtigung dieser Annahme ist fraglich[3]). Durch H_2S wird keine Sulfhydratverbindung gebildet[4]).

Das Methämoglobin wird aus seinen Lösungen durch den vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat und Bleiessig, $AgNO_3$, $HgCl_2$ usw. gefällt. Es wird durch Laugen und Säuren in Globin und Hämatin zerlegt. Hämochromogen wird auch bei Luftabschluß nicht gebildet[5]). Die wässerige Lösung wird durch starke elektrische Schläge, welche gleichzeitig mit einem langsamen Sauerstoffstrom einwirken, unter Eisenabspaltung entfärbt[6]).

Peroxyhämoglobin.

Synonym für Methämoglobin auf Grund der falschen[7]) Vorstellung, daß das Methämoglobin ein höheres Oxyd des Hämoglobins als das Oxyhämoglobin wäre[8]).

Wasserstoffsuperoxydmethämoglobin.

Bildung: Aus Methämoglobin bei vorsichtiger Zugabe von H_2O_2.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die wässerige Lösung ist schön hellrot. 3 Absorptionsstreifen bei $\lambda = 600—584\,\mu\mu$, $\lambda = 585—545\,\mu\mu$ und $\lambda = 513—500\,\mu\mu$. Es geht bei Erwärmung unmittelbar in Oxyhämoglobin über[1]).

Acidhämoglobin.[9])

Nach Harnack soll aus Hämoglobin oder Sulfhämoglobin durch schwache oder sehr verdünnte Säuren dieser dem Methämoglobin ähnliche, in reinem Zustande nicht dargestellte Körper sich bilden.

Absorptionsspektrum der Lösung: Ein Streifen bei *C*, dem analogen Band des Methämoglobins gegenüber etwas nach rotwärts verschoben. Die Verbindung soll sehr wenig beständig sein und sehr leicht in Hämatin und Globin zerfallen.

Carbohämoglobin (Kohlensäurehämoglobin).

Vorkommen: Im normalen venösen und arteriellen Blute[10]).

Bildung: Aus reduziertem Hämoglobin, Oxyhämoglobin oder Methämoglobin durch die Einwirkung von Kohlensäure, welche sich mit dem Globin auch in Gegenwart von Sauerstoff[11]) locker verbindet[12])[13]).

Bei der Sättigung von 1 g Hämoglobin mit CO_2 bei Atmosphärendruck werden 3,83 cal. gebunden[14]).

Die Menge der aufgenommenen Kohlensäure hängt vom Drucke dieses Gases ab, sie nähert sich mit der Steigerung des Druckes asymptotisch einer Sättigungsgrenze[10]).

---

1) R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **82**, 603 [1900].
2) J. Ville u. R. Derrien, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 743 [1905]; Bulletin de la Soc. chim. **33**, 854 [1905].
3) M. Piettre u. A. Vila, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1350 [1905].
4) L. Borri, Accad. di Sc. lett. ed. arti in Modena **1902**; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**, 221 [1903].
5) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 149 [1878].
6) Th. Weyl u. B. von Anrep, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1880**, 227.
7) G. Hüfner u. R. Külz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 366 [1883]. — R. von Zeynek, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1899**, 460. — G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1899**, 491.
8) A. Jäderholm, Zeitschr. f. Biol. **16**, 1 [1880]. — L. Saarbach, Archiv f. d. ges. Physiol. **28**, 382 [1882].
9) E. Harnack, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 558 [1899].
10) Chr. Bohr, Skand. Archiv f. Physiol. **3**, 47 [1892].
11) Chr. Bohr, K. Hasselbach u. A. Krogh, Centralbl. f. Physiol. **17**, 661 [1904].
12) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **4**, 253 [1891].
13) Chr. Bohr, Skand. Archiv f. Physiol. **8**, 363 [1898].
14) S. Torup, Upsala Läkaref. Förh. (N. F. 11) Suppl., Festschrift, Olaf Hammarsten gewidmet. — Upsala 1906.

Von 1 g Hämoglobin werden in verdünnten Lösungen bei 120 mm CO_2-Druck 3,5 ccm dieses Gases aufgenommen; in konz. Lösungen ist die CO_2-Bindung geringer[1]).

Verschiedene Hämoglobinpräparate sollen verschiedene Mengen der Kohlensäure locker binden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Carbohämoglobin ließ sich in reinem Zustande noch nicht darstellen. Die mit Kohlensäure behandelten sauerstofffreien Lösungen zeigen ein dem reduzierten Hämoglobin ähnliches Spektrum, nur ist der Streifen etwas nach violettwärts verschoben[2]).

Das Carbohämoglobin dissoziiert bei der Abnahme des Partiardruckes der Kohlensäure unter Abgabe verschiedener Mengen dieses Gases. Von Bohr wird eine Dissoziationsformel angegeben[3]).

Die mit Kohlensäure gesättigten Hämoglobinlösungen geben beim Schütteln mit Luft einen ziegelroten Niederschlag, welcher die Eigenschaften des Parahämoglobins besitzt[2]).

Jodprodukt des Hämoglobins (Jodhämoglobin?).[4])

Zusammensetzung: 47,58—48,58% C, 6,04—7,09% H, 11,02—13,37% J, 14,48—14,81% N, 0,44—0,49% S, 0,31—0,37% Fe.

Darstellung: Man behandelt die Lösung von 50 g rohem Oxyhämoglobin in $1^1/_2$ l Wasser allmählich mit 20 g J und 30 g KJ in Gegenwart von $NaHCO_3$, oder in $^1/_2$ l Wasser mit 15 g J, 30 g KJ und 2 g KJO_3. Reinigung: Man löst den isolierten Niederschlag in 1—3% NaOH, fällt mit einem kleinen Überschuß von Essigsäure und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther, bis die Waschflüssigkeiten keine Jodreaktion mehr geben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flockiger, schwarzbrauner Niederschlag; getrocknet: feste, beinahe schwarze Masse; gepulvert: braunschwarzes Pulver. Vor der Reinigung mit NaOH: Beinahe unlöslich in Alkalicarbonaten, sehr schwer löslich in NH_3, schwer löslich in 3—5% NaOH, kaum löslich in verdünnten Säuren und Alkohol. Merklich löslich in angesäuertem Alkohol. Die alkalischen Lösungen zeigen anscheinend dasselbe Spektrum wie das Hämatin. Sie werden durch $Ba(OH)_2$, ferner durch weniger als das halbe Volumen gesättigter Ammonsulfatlösung gefällt, nicht aber durch $Cu(OH)_2$. Nach der Reinigung mit NaOH: Leicht löslich in $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NH_3, NaOH oder 0,5 proz. HCl. Das Spektrum der sauren Lösung ist mit dem des sauren Hämatins identisch. Bei der Verdauung mit Pepsin-Salzsäure wird ein jodhaltiges Hämatin abgeschieden, was bei der tryptischen Verdauung nicht der Fall ist.

Bromprodukt (?) des Hämoglobins.[5])

Bildung: Durch die Absorption von Br durch eine verdünnte Lösung von Oxyhämoglobin unter Abspaltung von Eisen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flockiger, brauner Niederschlag. Leicht löslich in kaltem Alkohol, durch Äther fällbar. Durch die Ausfällung mit Äther wird die Alkohollöslichkeit geringer. Eisengehalt: 0,332—0,420%. Nach Hopkins und Pinkus ist die Verbindung nicht als bromiertes Hämoglobin aufzufassen.

Metallhämole.[6])

Verbindungen des roten Blutfarbstoffs mit verschiedenen Metallsalzen.

Darstellung: Eine filtrierte konzentrierte Lösung von roten Blutkörperchen wird mit einer 1 proz. Lösung von Chlorzink, Kupfersulfat, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat oder Kobaltchlorid versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird am Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet.

---

[1]) Chr. Bohr, Festschrift für C. Ludwig. 1887. S. 164.

[2]) S. Torup, Om Blodets Kulsyrebinding etc. Kjöbenhavn 1887; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **17**, 115 [1888].

[3]) Chr. Bohr, Centralbl. f. Physiol. **17**, 713 [1904].

[4]) D. Kurajeff, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 528 [1900].

[5]) F. G. Hopkins u. St. N. Pinkus, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **31**, 1311 [1898].

[6]) W. J. Dilling, Atlas der Krystallformen und Absorptionsbänder der Hämochromogene. Stuttgart 1910.

Myohämatin, Histohämatine.

Von Ch. MacMunn[1]) beschriebene Farbstoffe der quergestreiften Muskeln, der Rindensubstanz der Nebenniere und der Niere, welche von Levy[2]) und von Hoppe-Seyler[3]) als Gemische der Zersetzungsprodukte des Hämoglobins erkannt wurden.

Hämatogen.

Zusammensetzung:

C	H	N	S	P	Fe	O	Ca	Mg	
42,11	6,08	14,73	0,55	5,19	0,29	31,05	—	—	[4])
43,5	6,9	12,6	Spuren	8,7	0,455	27,267	0,352	0,126	[5])
48,0	7,2	14,7	0,30	2,4	—	—	—	—	[6])
47,8	7,2	12,7	—	2,9	0,25	—	—	—	[6]).

Vorkommen: Im Hühnereigelb[4])[7]). In Karpfeneiern[6]).

Darstellung: Man löst das enteiweißte und mit Äther extrahierte Hühnereigelb in 0,1 proz. Salzsäure und digeriert das opalisierende Filtrat bei Körpertemperatur mit künstlichem Magensaft. Im Laufe der Verdauung scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher sämtliches Eisen des Eigelbes enthält. Der Niederschlag wird mit Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen, mit Äther extrahiert, in NH_3 gelöst und mit Alkohol gefällt. Man suspendiert die Fällung in Alkohol, säuert mit Salzsäure an, kocht mit Alkohol und wäscht mit Äther aus.

Ausbeute 34 g Hämatogen aus 2258 g Eigelb[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ein die Eigenschaften der Nucleoproteide aufweisendes schwach gelbliches Pulver, welches bei der Hydrolyse mit 50 proz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure Monoaminosäuren (18% des Gesamtstickstoffs), Diaminosäuren (11% des Gesamtstickstoffs) und etwa 7 Gewichtsprozente „Hämatovin", jedoch keine Purinkörper und Kohlehydrate liefert[8])[9]). Unlöslich in Alkohol, Äther und verdünnten alkoholischen Säuren, löslich in verdünntem Ammoniak oder Kali. Das Eisen wird weder an salzsäurehaltigen Alkohol abgegeben, noch aus der ammoniakalischen Lösung abgeschieden. Beim Digerieren mit überschüssiger Salzsäure und Ferrocyankali tritt allmählich Blaufärbung ein und zwar um so intensiver, je mehr Salzsäure verwendet wurde[4]).

Hämatovin.

Zusammensetzung: 65,9% C, 4,37% H, 6,67% N, 2,6% Fe, S-Spuren, P-Spuren. Ein Pigment, welches sich bei der Hydrolyse des Hämatogens bildet und nach Hugounenq und Morel als eine Vorstufe bei der Bildung des Hämoglobins aufzufassen wäre[10]).

Hämocyanin, Oxyhämocyanin.

Zusammensetzung:

54,15% C, 7,09% H, 16,27% N, 0,33% Cu, 0,64% S, 21,51% O [11])
53,66% C, 7,33% H, 16,09% N, 0,38% Cu, 0,86% S, 21,67% O [12])

$C_{867}H_{1363}N_{223}CuS_4O_{258}$ [11]) (?).

---

[1]) Ch. MacMunn, Journ. of Physiol. **5**; Proc. Phys. Soc. **5**, S. XXIV [1884]; **7**, 1 [1886]; **8**, 51 [1887]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 497 [1888]. — W. D. Halliburton, Journ. of Physiol. **8**, 133 [1887]. — M. Copeman, Journ. of. Physiol. **11**; Proc. Phys. Soc. S. **XXII** [1890].
[2]) L. Levy, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 309 [1888].
[3]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 106 [1889].
[4]) G. Bunge, Zeitschr. f. physiol. Chemie **9**, 49 [1884].
[5]) L. Hugounenq u. A. Morel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **140**, 1065 [1905].
[6]) G. Walter, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 477 [1891].
[7]) F. Miescher, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1871. Heft IV, 502.
[8]) L. Hugounenq u. A. Morel, Lyon médicale **1905**, 1048; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**, 142 [1906].
[9]) L. Hugounenq u. A. Morel, Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 19 [1906]; Jahresbericht über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 515 [1907].
[10]) L. Hugounenq u. A. Morel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **142**, 805 [1906].
[11]) A. B. Griffith, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 496 [1892].
[12]) M. Henze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 370 [1901].

Monoaminosäure-N 63,39%, Diaminosäure-N 27,65%, Amid-N 5,78%, Humin-N 2,67%. Hydrolyse: Tyrosin, Leucin, Histidin, Lysin, wahrscheinlich auch Glutaminsäure, vielleicht auch Arginin. Die Bindung des Kupfers ist viel lockerer als die des Eisens im Hämoglobin[1]).

Vorkommen: Im Blute, resp. in der Hämolymphe von den Cephalopoden Octopus vulgaris[2]), Eledone moschata[3]), Saepia[4]), Loligo[5]) und anderen Cephalopoden[6]); von den Lamellibranchiaten Mytilus, Anodonta, Unio, Mya, Pecten, Meretrix[5]); von den Gasteropoden Helix pomatia[7]), Murex brandaris, Murex trunculus, Tritonium nodiferum[8]), Limnaeus, Arion, Paludina, Fissurella, Haliotis, Turbo, Cassidaria, Triton, Cyclostoma, Scaphander, Capulus usw.[5]); von den Crustaceen: Homarus vulgaris, Carcinus maenas, Potamobius astacus (Astacus fluviatilis), Nephrops norvegicus[9]), Cancer pagurus, Palinurus vulgaris[4]), Eriphia spinifrons[3]), Portunus, Grapsus, Maja[5]), Squilla mantis[3]), von den Arachniden: Scorpio und Linulus[10]).

Darstellung: Man dialysiert das Octopusblut. Es soll eine reine Lösung von Oxyhämocyanin zurückbleiben[2]).

Man erzeugt im hämocyaninhaltigen Blute mit $MgSO_4$ einen Niederschlag und befreit diesen von den mit ausgefällten reduzierenden Substanzen durch Dialyse[11]).

Man versetzt das zentrifugierte und filtrierte Blut von Octopus, oder Eledone moschata mit gesättigter Ammonsulfatlösung bis zur beginnenden Trübung, beseitigt diese durch einige Tropfen Essigsäure und setzt wieder Ammonsulfatlösung bis zur bleibenden Trübung zu. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Oxyhämocyanin in Form eines grauen Krystallbreies aus[1])[5]).

Man dialysiert das Schneckenblut durch Kollodium gegen destilliertes Wasser, worauf sich ein teils amorpher, teils krystallinischer Niederschlag bildet. Wenn man auf das 7 Tage lang dialysierte Blut einen Gleichstrom von 120 Volt 0,1 Milliampere Stärke einwirken läßt, erfolgt die Krystallisation in der Nähe der Anode, während die Flüssigkeit an der Kathode farblos wird[12]).

Physiologische Eigenschaften: Auf Grund der lockeren Bindung des Sauerstoffes durch das Hämocyanin wird diesem eine respiratorische Bedeutung zugeschrieben[15]). Diese ist bei den Helixarten gering[7])[13]). Die respiratorische Kapazität der Hämolymphe des Octopus vulgaris beträgt 4,2—3,9 ccm Sauerstoff pro 100 ccm der Hämolymphe, die des Blutes des Cancer pagurus 1,6 ccm bei einem Cu-Gehalt von 28,5—23,0 mg pro 100 ccm[14]). Das Hämocyanin ist für Kaninchen ungiftig[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Oxyhämocyanin scheidet sich bei der Darstellung nach Henze in 3—4 mm langen doppeltbrechenden Prismen aus, welche leicht in schollenartige Gebilde von der Form runder Plättchen umgewandelt werden[1]). Die Krystalle aus Eledoneblut sind nach Luedecke optisch einachsig, positiv, wahrscheinlich hexagonal. Es bildet beim Eintrocknen des Eledoneblutes doppeltbrechende rechteckige Stäbchen, Platten und Drusen[5]) oder eine amorphe blauschwarze Masse[15]).

Die nach Dhéré dargestellten Krystalle sind unvollkommen ausgebildete Oktaeder. Bei der Umkrystallisierung aus schwacher Essigsäure unter Zuhilfenahme der Dialyse scheiden sich Oktaeder aus[16]).

---

[1]) M. Henze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 370 [1901].
[2]) L. Frédéricq, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. [2] **46** [1878]; **47**, 409 [1879]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **8**, 297 [1879].
[3]) C. F. W. Krukenberg, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1880**, Nr. 23.
[4]) A. B. Griffith, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 496 [1892].
[5]) R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **98**, 411 [1903].
[6]) F. Heim, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 772 [1892].
[7]) L. Cuénot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 669 [1892].
[8]) E. Couvrieur, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 1251 [1902].
[9]) W. D. Halliburton, Journ. of Physiol. **6**, 300 [1885].
[10]) R. Lankester, Proc. Roy. Soc. **21**, 71 [1872].
[11]) C. Phisalix, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 729 [1900].
[12]) Ch. Dhéré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 784 [1908].
[13]) L. Cuénot, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 127 [1892].
[14]) Ch. Dhéré, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1161 [1903].
[15]) L. Frédéricq, Arch. de Zoologie expér. **7**, 535 [1878].
[16]) Ch. Dhéré, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **64**, 788 [1908].

Löslich in Wasser in Gegenwart von Spuren von Elektrolyten[1]) und in sehr verdünnter Essigsäure; unlöslich in essigsäurehaltigem Alkohol[2]). Die Lösungen sind in dünnen Schichten blau, in dicken Schichten oder bei hoher Konzentration rotviolett[1]). Das Absorptionsspektrum ist beiderseits scharf abgegrenzt und zeigt im sichtbaren Teil keine charakteristischen Streifen[3])[4])[5])[6]). Dhéré beobachtete zwei Streifen im Ultraviolett bei $\lambda = 292{,}6$—$262{,}8\ \mu\mu$ und bei steigender Schichtendicke bei $\lambda = 364{,}0$—$328{,}2\ \mu\mu$ und hält den zweiten für charakteristisch[6]).

Läßt man das oxyhämocyaninhaltige Blut stehen, oder leitet man durch die Lösung CO_2, CO oder H, so bildet sich unter Sauerstoffabgabe farbloses Hämocyanin. Die spontane Reduktion zu Hämocyanin geht bei 0° sehr langsam vor sich[7]). Schüttelt man die entfärbte Lösung mit Luft, so bildet sich unter Sauerstoffaufnahme wieder blaues Oxyhämocyanin. Von 1 g Hämocyanin werden 0,4 ccm Sauerstoff locker gebunden[8]).

Die Selbstreduktion des Schneckenblutes wird durch das Wegdialysieren der reduzierenden Substanz, durch Erwärmen auf 65° C und Ansäuern mit wenig Essigsäure, durch den Zusatz von $MgSO_4$, NaCl (bis zur beginnenden Fällung), Äther, Chloroform, 10% Formol oder NaF aufgehoben, durch Na-Oxalat befördert[7]). Die Lösungen können auch mit SO_2 oder $(NH_4)_2S$ entfärbt werden, in diesem Falle tritt die blaue Färbung beim Schütteln mit Luft nicht wieder auf.

Das Oxyhämocyanin wird aus seinen Lösungen beim Durchleiten von Kohlensäure zuerst gefällt, der Niederschlag löst sich bei weiterem Durchleiten der Kohlensäure auf und wird bei der vollständigen Sättigung mit Kohlensäure wieder ausgeschlagen[1]).

Es läßt sich aus seinen Lösungen durch $MgSO_4$, NaCl, MgNa-Sulfat, $(NH_4)_2SO_4$ aussalzen. Die unterste Grenze der Fällung liegt bei 35% $(NH_4)_2SO_4$, die oberste bei der vollständigen Sättigung.

Sämtliche Eiweißreaktionen fallen positiv aus. Die Biuretreaktion gelingt schon durch die Zugabe von NaOH[8]). Es wird durch Alkohol aus seinen Lösungen gefällt. Die 5% NaCl enthaltenden Lösungen opalisieren bei 68° C und koagulieren bei 74° in Gegenwart von $CaCl_2$ bei 70° C[1]). Nach Dhéré büßt das Oxyhämocyanin bei der Dialyse des Schneckenblutes die Fähigkeit, durch Erhitzen oder Alkohol koaguliert zu werden, ein[9]).

Das Oxyhämocyanin katalysiert H_2O_2, wirkt aber nicht guajacbläuend[10]). Es wird durch mäßig konz. Salzsäure oder Salpetersäure in eine nicht krystallisierbare anorganische Kupferverbindung und ein kupferfreies Acidalbumin gespalten[11]). Das Hämocyanin widersteht in geschlossenen Röhren der Fäulnis[8])[9]).

Das Hämocyanin bildet mit dem Kohlenoxyd keine dem Kohlenoxydhämoglobin analoge Verbindung[10])[12]). Mit Blausäure soll sich eine farblose Cyanverbindung des Hämocyanins bilden[10]).

Pinnaglobin.[13])

Zusammensetzung: 55,07% C, 6,24% H, 16,24% N, 0,35% Mn, 0,81% S, 21,29% O (?).

$C_{724}H_{985}N_{183}MnS_4O_{210}$ (?).

Vorkommen: Im Blute von Pinna squamosa.

---

1) Ch. Dhéré, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **64**, 788 [1908].
2) Ch. Dhéré, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **146**, 784 [1908].
3) W. D. Halliburton, Journ. of Physiol. **6**, 300 [1885].
4) Rabuteau u. Papillon, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **77**, 135 [1873].
5) L. Frédéricq, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **87**, 996 [1878].
6) Ch. Dhéré, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **146**, 784 [1908]; Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultraviolets par les albuminoides, les protéides et leurs derivés. Fribourg 1909.
7) C. Phisalix, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 729 [1900].
8) M. Henze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **33**, 370 [1901].
9) Ch. Dhéré, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1012 [1903].
10) R. Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **98**, 411 [1903].
11) L. Frédéricq, Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. [2] **46**, No. 11 [1878]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **8**, 296 [1879].
12) C. F. W. Krukenberg, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1880**, Nr. 23; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 375 [1881].
13) A. B. Griffith, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 840 [1892].

Darstellung: Das defribrinierte Blut von Pinna squamosa wird mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in verdünnter $MgSO_4$-Lösung aufgelöst und durch Sättigung mit $MgSO_4$ wieder ausgefällt, mit gesättigter $MgSO_4$-Lösung gewaschen und in Wasser gelöst. Man erhitzt die Lösung auf 56° C, filtriert vom ausgefällten Eiweiß ab, fällt das Filtrat mit Alkohol, isoliert die Fällung und trocknet bei 60° C im Vakuum.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Lösungen des freien Pinnaglobins sind farblos, die seiner Sauerstoffverbindung braun. $[\alpha]_D = -61°$.

100 g Pinnaglobin nehmen 162 ccm Sauerstoff auf (gemessen bei 0°, 760 mm Hg-Druck). Die Sauerstoffverbindung des Pinnaglobins dissoziiert im Vakuum. Das Pinnaglobin gibt mit Methan eine grüne, mit Acetylen eine graue, mit Äthylen eine rötlichgraue, ziemlich konstante, im Vakuum dissoziierende Verbindung.

Achroglobine.[1])

α-Achroglobin $C_{523}H_{761}N_{196}SO_{140}$ (?)
β-Achroglobin $C_{621}H_{814}N_{175}SO_{169}$ (?)
γ-Achroglobin $C_{721}H_{915}N_{194}SO_{183}$ (?)
δ-Achroglobin $C_{659}H_{792}N_{165}SO_{153}$ (?)

Vorkommen: Im Blute zahlreicher Avertebraten (α: Patella vulgata, β: Chiton, γ: Ascidia, Molgula, Cynthia, δ: verschiedene Dorisarten) in zwei Formen als „Oxyachroglobin" und „reduziertes Achroglobin".

Darstellung: Man verfährt wie bei der Darstellung des Pinnaglobins.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das reduzierte Achroglobin ist ein brauner, globulinartiger Körper, welcher mit Sauerstoff eine dissoziationsfähige farblose Verbindung gibt. Es werden ihm respiratorische Eigenschaften zugeschrieben.

100 g α-Achroglobin	binden	132 ccm O_2,	315 ccm CO_2
100 g β „	„	120 ccm O_2,	281 ccm CO_2
100 g γ „	„	149 ccm O_2.	
100 g δ „	„	125 ccm O_2.	

Das δ-Achroglobin bildet mit Methan eine gelbliche, mit Acetylen eine grünliche, mit Äthylen eine bräunliche dissoziierbare Verbindung. Das γ-Achroglobin bildet mit den genannten Gasen farblose dissoziierbare Verbindungen.

Die Lösungen in verdünnter $MgSO_4$-Lösung sind optisch aktiv.

	α	β	γ	δ
$[\alpha]_D =$	$-48°$	$-55°$	$-63°$	$-54°$.

Echinochrom.

$C_{102}H_{99}N_{12}FeS_2O_{12}$ (?)[2]).

Vgl. S. 342.

Aeolosomin.[3])

$C_{420}H_{620}N_{103}FeS_2O_{152}$ (?).

Vorkommen: In den Zellen von Aeolosoma tenebrarum als Oxyaeolosomin und reduziertes Aeolosomin.

Darstellung: Man löst das Pigment in Säure, dampft das Filtrat zur Trockne ein, löst den Rückstand in Salzsäure und dampft wieder ein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünes, amorphes, in Mineralsäuren mit grüner, in Alkalien mit purpurroter Farbe löslicher Farbstoff. Löslich in Terpentinöl. Es soll respiratorische Eigenschaften besitzen. Die Lösungen zeigen kein charakteristisches Spektrum.

[1]) A. B. Griffith, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 259, 474, 738 [1892]; **116**, 1206 [1892].
[2]) A. B. Griffith, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 419 [1892].
[3]) A. B. Griffith, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 448 [1898]; Chem. Centralbl. **1898**, I 928.

Hämerythrin.

$C_{427}H_{761}N_{135}FeS_2O_{153}$ (?).

Vgl. S. 343.

Chlorocruorin.

Zusammensetzung: 54,23% C, 6,82% H, 16,16% N, 0,45% Fe, 0,78% S, 21,56% O[1]) (?).

$C_{560}H_{845}N_{143}FeS_3O_{167}$ (?).

Respiratorisches Pigment einiger niederen Tiere.
Vgl. S. 343.

Hämochromogen.

$C_{64}H_{64}Fe_2N_8O_7$ (?).

Vorkommen: Als chromophore Gruppe des reduzierten Hämoglobins, überall wo letzteres vorkommt. In freiem Zustande wurde es im lebenden Tiere nur in der Leber von Schnecken nachgewiesen[1]).

Bildung: Bei der Spaltung des reduzierten Hämoglobins bei Luftabschluß (am besten in zugeschmolzenem Rohre) durch Laugen oder Säuren[2]), oder durch eine Reihe von Aldehyden[3]). Aus Oxyhämoglobin, reduziertem Hämoglobin, Methämoglobin oder Sulfhämoglobin durch die gleichzeitige Einwirkung einer starken Lauge und eines energisch reduzierenden Mittels[4]), oder durch überschüssiges Hydrazinhydrat allein, auch ohne Luftabschluß[5]). Aus Hämoglobin, Hämatin, Kathämoglobin und „Metallhämolen" durch Pyridin, α-Picolin, β-Picolin, ein Collidin, α-Lutidin, α-γ-Lutidin, ein Parvolin, Nicotin, Piperidin, Conhydrin, Pseudoconhydrin unter Luftabschluß mit verschiedener Leichtigkeit[6]). Aus Kathämoglobin durch $(NH_4)_2S$ über alkalisches Hämatin[7]). Aus dem Farbstoff von verdünnten Blutkörperchenlösungen durch geringe Mengen von Pyridin unmittelbar. Das so gebildete Hämochromogen geht sehr rasch in Kathämoglobin über, aus welchem sich durch einen größeren Überschuß der Base wieder Hämochromogen bildet[6]). Das durch die genannten und andere Basen gebildete Hämochromogen soll nach Dilling nicht frei sein, sondern Verbindungen desselben mit den betreffenden Basen darstellen[6]). Aus Hämatin durch reduzierende Mittel[8]) in Anwesenheit von Eiweißspuren, Aminkörpern oder Ammoniak[9]). Das völlig reine Hämatin soll sich nach Bertin-Sans und Moitessier nur zu „reduziertem Hämatin" reduzieren lassen und das Hämochromogen aus diesem erst beim Zutritt der genannten Körper bilden[9]). Bei der Bildung aus Hämatin sollen sich zwei Hämatinmoleküle unter Austritt eines Sauerstoffatoms vereinigen[10]). (Siehe Nachtrag.)

Darstellung: Man überläßt das Blut oder die Hämoglobinlösung in zugeschmolzenem Rohre der Selbstreduktion und läßt, ohne das Rohr zu öffnen, mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol zufließen[2]).

Man behandelt 10 ccm Blut mit 1 ccm $(NH_4)_2S$ und 1 ccm Pyridin. Wenn man einen Tropfen des Gemisches am Objektträger mit einem Ringe von dickem Canadabalsam oder

---

1) A. Dastre u. N. Floresco, Recherches sur les matières colorantes du foie etc. Paris 1899. p. 285. — Vgl. H. U. Kobert, Diss. Rostock 1901.

2) F. Hoppe-Seyler, Medizinsch-chemische Untersuchungen. 1871. Heft IV, S. 540.

3) P. Bruylants, Bulletin de la Classe des Sc. de l'Acad. Roy. de Belg. **1907**, 217; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 141 [1907].

4) Trasaburo Araki, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 405 [1890]. — Z. Donogány, Orvosi Hetilap **1897**, 125; Archiv f. pathol. Anat. **148**, 234 [1891].

5) Th. Curtius, Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 27 [1889]. — G. Hüfner, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1894**, 156. — E. Riegler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 539 [1904].

6) W. J. Dilling, Atlas der Krystallformen u. Absorptionsbänder der Hämochromogene. Stuttgart 1910. — Cevadilli, Arch. ital. de Biol. **43**, 387 [1905].

7) W. J. Dilling, Mitgeteilt am VIII. internat. Physiologenkongreß 1910.

8) Stokes, Phil. Mag. **1864**, 391. — Vgl. F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1871. Heft IV, S. 533.

9) H. Bertin-Sans u. J. Moitessier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 401 [1893].

10) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 492 [1898].

einem anderen Harze umschließt und mit dem Deckglas bedeckt, so erscheinen im Präparate in einigen Stunden Krystalle des Hämochromogens[1]).

Man mischt einen Tropfen defibriniertes Blut oder etwas Hämoglobin, Kathämoglobin, Hämatin resp. ein „Metallhämol" am Objektträger mit einem Tropfen Pyridin oder Piperidin, bedeckt sofort mit einem Deckglas, schließt mit dickem Canadabalsam sorgfältig ein und läßt einige Stunden bis einige Tage stehen. Durch mäßiges Erwärmen wird die Krystallbildung beschleunigt[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorpher Niederschlag von der Farbe des roten Phosphors. Intensiv rubinrote, nadelförmige, zum Teil sternförmig gruppierte, eventuell gebogene, an den Enden gespaltene Krystalle[3]). Zahlreiche Abbildungen bei Kobert[3]) und bei Dilling[2]).

Löslich in wässerigem Ammoniak, in ammoniakalischem, KOH enthaltendem oder schwefelsäurehaltigem Alkohol, unlöslich in Alkohol und Äther. Es wird aus der ammoniakalischen Lösung durch verdünnte Essigsäure in Form seiner Ammoniumverbindung gefällt[4]). Die Lösungen (sowohl die alkalischen wie die sauren) sind düster kirschrot. Absorptionsspektrum der alkalischen Lösung: zwei Streifen im sichtbaren Teil bei $\lambda = 565$—544 und 536—$523\ \mu\mu$[5]), ein Streifen im Ultraviolett bei $\lambda = 410$—$430\ \mu\mu$[6]), resp. $\lambda = 583{,}5$ bis 564 (571), 546,5—527 (534) und 430—406,5 (418,5) $\mu\mu$[2]). Die Maxima liegen bei $\lambda = 556$, 530 und 411 $\mu\mu$[7]) (Hämochromogen aus Blut) resp. bei $\lambda = 558$, 526, 385 $\mu\mu$[7]) (Hämochromogen aus reinem Hämatin). Rost, Franz und Heise[8]) geben für die Absorptionsbänder des aus alkalischem Hämatin mit $(NH_4)_2S$ dargestellten Hämochromogens die Grenze und Maxima $\lambda = 565$—540 (556), 535—510 (528), 425—410 (420) $\mu\mu$ an. Die Lage der Absorptionsstreifen ist nach Dilling[2]) je nach der Art der Darstellung der Präparate verschieden. Präparate aus dem Blute verschiedener Tierarten sollen ebenfalls Unterschiede im Spektrum aufweisen. Dilling ordnet die beobachteten Hämochromogenspektra in 5 Typen, deren erster dem „normalen" Hämochromogen (dargestellt aus Blut durch NaOH und $(NH_4)_2S$) entspricht, die anderen davon mehr oder weniger abweichen.

Der Streifen im Ultraviolett ist (falls bei der Darstellung kein Hydrazinhydrat zur Verwendung kam) noch bei einer Verdünnung 1 : 50 000 nachweisbar[2]). Der Extinktionskoeffizient einer 0,0082proz. Lösung beträgt an der Stelle des ersten Maximums 1,8. Verhältnis der Lichtextinktion in den Spektralregionen $\lambda = 557{,}5$—$568{,}7\ \mu\mu$ (ε) und $\lambda = 535{,}1$ bis 546,3 (ε'): $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = 1{,}31$[5]).

Die Lichtabsorption ist bedeutend größer als die des Hämatins[4]). Das Hämochromogen ist, wenn Luft nicht zutreten kann, sehr haltbar. Die feuchten Krystalle und Lösungen nehmen sehr leicht Sauerstoff auf und gehen in Hämatin über[9]). Die Farbe schlägt dabei in das schmutzig Grüne um[10]). Das Hämochromogen verbindet sich in ähnlicher Weise mit CO und CNH. Einem Atom Fe entsprechendes Hämochromogen verbindet sich mit einem Molekül CO[11]).

Dilling[2]) beschreibt eine sauerstoffeste Form des Hämochromogens, welche aus dem Oxyhämoglobin einer Blutkörperchenlösung durch überschüssiges Pyridin oder Aufkochen des Reaktionsgemisches oder aus reinem Hämatin durch Piperidin entsteht, ferner ein aus Kathämoglobin durch Piperidin entstehendes Hämochromogen, welches bei Luftzutritt ein „Hämatin" mit besonderen Eigenschaften bildet.

Die sauren Lösungen zersetzen sich leicht unter Abspaltung von Eisen und Bildung von Hämatoporphyrin.

[1]) Z. Donogány, Orvosi Hetilap **1892**, 601; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **22**, 100 [1893]; Archiv f. pathol. Anat. **148**, 234 [1891].
[2]) W. J. Dilling, Atlas der Krystallformen und Absorptionsbänder der Hämochromogene. Stuttgart 1910.
[3]) H. U. Kobert, Diss. Rostock 1901. S. 77.
[4]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 492 [1898].
[5]) E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 177.
[6]) A. W. Gamgee, Zeitschr. f. Biol. **34**, 505 [1897].
[7]) L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].
[8]) Rost, Franz u. Heise, Beiträge zur Photographie der Blutspektren. Berlin 1909.
[9]) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1871. **Heft IV, S.** 540.
[10]) E. Riegler, Zeitschr. f. analyt. Chemie **43**, 539 [1904].
[11]) G. Hüfner u. W. Küster, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, Suppl. 387. — J. A. Milroy (Journ. of Physiol. **38**, 384 [1909]) fand bei seinem aus Hämatin dargestellten und in Phenol gelösten Präparate etwas weniger.

Derivate:

Hämochromogenammonium.[1])

Mol.-Gewicht 593,2 oder 1174,4.

Zusammensetzung: 64,74% C, 5,95% H, 11,81% N, 9,41% Fe, 8,09% O oder 65,40% C, 6,01% H, 11,93% N, 9,51% Fe, 7,15% O.

$$C_{32}H_{35}FeN_5O_3 \text{ oder } C_{64}H_{70}Fe_2N_{10}O_7.$$

Darstellung: 2 g aus Hämin (Schalfejeff) bereitetes Hämatin werden in schwach NH_3-haltigem abs. Alkohol suspendiert und mit überschüssigem Hydrazinhydrat in einem besonderen Apparat unter völligem Luftabschluß im Wasserstoffstrome in eine Retorte gesogen und nach Beendigung der Reduktion mit sauerstofffreiem abs. Äther gefällt. Die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit wird vom Niederschlag in demselben Apparat abgesogen resp. mit abs. Äther weggewaschen und der Niederschlag schließlich im H_2-Strom, anfangs bei Zimmertemperatur, schließlich bei 130° völlig getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes Pulver, trocken bräunlich, feucht von der Farbe des roten Phosphors. Trocken ziemlich beständig. Feucht oder gelöst geht es durch Luftzutritt sehr leicht in Hämatin über. Löslich in verdünntem NH_3. Die Lösung zeigt das Spektrum des Hämochromogens.

Über **Hämochromogenpyridin** siehe im Nachtrag.

Nickelhaltiges Hämochromogen (?).[2])

Bildung: Bei der Behandlung des in Eisessig gelösten Hämatins mit Nickelacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Spektroskopisch dem Hämochromogen gleich, beständiger als dieses. Es bildet keine CO-Verbindung. Es enthält 6—8% Ni und 3—4% Fe.

Kohlenoxydhämochromogen.

Bildung: Bei der Zersetzung des Kohlenoxydhämoglobins durch NaOH. Bei der Einwirkung von CO auf Hämochromogen[3]) unter Bindung von 1 Mol. CO auf je ein Atom Fe berechnet[4]).

Darstellung: Man reduziert reines Hämatin in ammoniakalischer Lösung mit Hydrazinhydrat unter Verdrängung der Luft mit CO, sättigt die Lösung mit CO und fällt das Kohlenoxydhämochromogen mit der gleichen Menge gesättigter Kochsalzlösung. Der Niederschlag wird mit halbgesättigter Kochsalzlösung, Alkohol und Äther unter Luftabschluß gewaschen und ebenso getrocknet[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelblaues Pulver. An der trocknen Luft beständig, wird aber beim Zutritt von Feuchtigkeit sofort mißfarben. Absorptionsspektrum: zwei Streifen bei $\lambda = 582{,}5—561{,}6\ \mu\mu$ und $\lambda = 550{,}0—522{,}2\ \mu\mu$[5]). (Siehe Nachtrag.)

Stickoxydhämochromogen.[6])[7])

Vorkommen: In gekochtem, gepökeltem Fleisch.

Bildung: Bei der Behandlung einer ammoniakalisch-alkoholischen Hämatinlösung mit NO. Beim Kochen von Stickoxydhämoglobinlösungen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rubinrote Lösung. Absorptionsspektrum: zwei Streifen zwischen *D* und *E*. In ammoniakalischem Alkohol weniger löslich als das Hämatin. Es läßt sich durch $(NH_4)_2S$ und durch Ferrosalze nicht reduzieren. Es wird durch den Luftsauerstoff in Hämatin überführt, während das NO in NH_4NO_2 übergeht. Aus der so regenerierten Hämatinlösung bildet sich bei der Reduktion „reduziertes Hämatin".

---

1) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 492 [1898].
2) J. A. Milroy, Journ. of Physiol. **38**, 384 [1909].
3) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 477 [1889].
4) G. Hüfner u. W. Küster, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, Suppl. 387.
5) Fr. Pregl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 173 [1905].
6) E. Linossier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **104**, 1296 [1887].
7) J. Haldane, R. H. Makgill u. A. E. Mavrogordato, Journ. of Physiol. **21**, 165 [1897].

Cyanhämochromogen.[1])

Bildung: Durch Reduktion des Cyanhämatins mit $(NH_4)_2S$. Aus Hämochromogen durch CNK.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zwei charakteristische, gleich starke Streifen zwischen *D* und *E* bei $\lambda = 577—562\ \mu\mu$ und $\lambda = 548—532\ \mu\mu$ [4]) resp. bei $\lambda = 572—577\ \mu\mu$ und $\lambda = 544—527\ \mu\mu$ [2]). Verhältnis der Lichtextinktion in den Spektralregionen $\lambda = 557,5$ bis $568,7\ \mu\mu\ (\varepsilon)$ und $\lambda = 535,1—546,3\ \mu\mu\ (\varepsilon')$: $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = 0,61$ [1]).

Hämatin.

Mol.-Gewicht 633,2 oder 635,2.

Zusammensetzung: 64,44% C, 5,25% H, 8,55% N, 8,82% Fe, 12,63% O oder 64,23% C, 5,55% H, 8,82% N, 8,79% Fe, 12,60% O.

$$C_{34}H_{33}O_5N_4Fe \quad \text{oder} \quad C_{34}H_{35}O_5N_4Fe$$ [3]).

Zur Konstitution: Das Hämatin soll ein oder zwei Gruppen enthalten, welche Hämatinsäure, aber kein Hämopyrrol liefern können und außerdem 1—2 solche Gruppen, welche beide liefern können[4]).

Das Eisen ist als Ferri-Atom vorhanden und zwar wahrscheinlich in der Verbindung $R = Fe \cdot OH$ [5]).

Im Molekül sind außerdem noch zwei freie OH-Gruppen vorhanden[6]).

Vermutliche Konstitution[7]).

```
CH3—C—C—CH—C(OH)—C      C—C(OH)—CH—C—C—CH3
    ‖  ‖   \O/     |      |       O/     ‖  ‖
    CH CH          |      |              CH CH
     \/            |      |               \/
     N             |      |               NH
      >FeOH       CH2    CH2
     N                                    NH
     /\            |      |               /\
    CH CH          |      |              CH CH
    ‖  ‖           |      |              ‖  ‖
CH3—C—C—CH═══CH———C      C—CH═══CH═══C—C—CH3
```

Die Untersuchungen von Piloty[8]) sprechen dagegen für die Anwesenheit von 2 COOH-Gruppen in dem Molekül. Nach Piloty soll das Eisen durch diese gebunden sein.

Vorkommen: Das Hämatin soll nach Küster die eisenhaltige Gruppe des Methämoglobins darstellen (und nicht die des Oxyhämoglobins)[9]).

Bildung: Aus Oxyhämoglobin, Methämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin oder reduziertem Hämoglobin (aus den beiden letzteren nur bei Sauerstoffzutritt) durch Laugen oder Säuren[10]),

---

1) E. Ziemke u. F. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 177.

2) H. Marx, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin **27**, 300 [1904].

3) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 11 [1904]. Der ersten Formel schließt sich auch Küster (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 370 [1910]) an, während A. Willstätter (Annalen d. Chemie u. Pharmazie **358**, 202 [1908]) die von Nencki u. Zaleski angeführte zweite Formel: $C_{34}H_{35}O_5N_4Fe$ für richtig hält. — P. Eppingers Analysen (Diss. München 1907) sprechen für die Formel: $C_{34}H_{34}O_5N_4Fe$.

4) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 505 [1908].

5) P. Eppinger, Diss. München 1907.

6) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 413ff. [1900].

7) F. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 727 [1908].

8) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909]. — O. Piloty u. S. Merzbacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3253 [1909].

9) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 370 [1910].

10) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1871. Heft 4. S. 540.

durch Kairin, Thallin oder Salicylsäure[1]), durch Krötengift[2]), durch Pepsin-Salzsäure[3])[4])[5]) (Verdauungshämatin); aus „Hämorrhodin" durch Alkalien oder Säuren[6]), aus Chlorocruorin durch Alkalien oder Säuren[7]); aus Hämin bei der Lösung in Alkalien durch Austausch des Halogenatoms gegen OH und wahrscheinlich auch intramolekuläre Umlagerung[8]).

$$C_{34}H_{33}N_4FeClO_4 + KOH = C_{34}H_{31}N_4FeO_5 + KCl$$ [9]).

Aus Hämochromogen durch Sauerstoffaufnahme[10]), aus Kohlenoxydhämochromogen durch Sauerstoffaufnahme unter Kohlenoxydabgabe an der Luft[11]); aus Hämatoporphyrin oder Turacoporphyrin durch Anlagerung von Fe, über Hämochromogen[12]).

Das Verdauungshämatin (α-Hämatin) soll nach Zeynek[3]) und Küster[13]) dem ursprünglichen Zustande der chromophoren Gruppe des Oxyhämoglobins entsprechen, während das aus Hämin durch Alkali gewonnene Hämatin (β-Hämatin) eher der chromophoren Gruppe des Methämoglobins entspricht[13]).

Darstellung: Man löst das Hämin in verdünnter Natronlauge und fällt das Hämatin (von Küster als β-Hämatin bezeichnet) mit verdünnter Salzsäure[14]).

Man extrahiert das durch Kochen des mit Na_2SO_4 versetzten Blutes gewonnene und gewaschene Koagulum bei 50° mit 1% Oxalsäure enthaltendem 93 proz. Alkohol und fällt das Hämatin durch tropfenweise Zugabe von NH_3. Man wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, löst in 5 proz. Ammoniak, fällt mit Essigsäure und wäscht schließlich mit Wasser, 93 proz. Alkohol und Äther. Ausbeute 1 g pro 1 l Blut[15]).

Man extrahiert das mit dem doppelten Volumen Alkohol aus defibriniertem Blut gewonnene Koagulum mit einem Gemisch von 12 T. Oxalsäure, 100 T. 95 proz. Alkohol und 500 T. Äther. Man fällt das Hämatin aus dem Auszug durch Einleiten von trocknem NH_3 samt dem $C_2O_4(NH_4)_2$ und extrahiert die mit Äther gewaschene Fällung mit schwach ammoniakalischem Alkohol.

Beim Eindampfen der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung fällt das Hämatin als graphitartiges Pulver aus[16]).

Man extrahiert das Pferdeoxyhämoglobin mit 3% Ameisensäure enthaltendem 99 proz. Methylalkohol auf dem Wasserbade, destilliert das Filtrat ab, worauf das Hämatin (?) sich aus dem Rückstand krystallinisch ausscheidet[17]).

Man löst das umkrystallisierte Hämin in verdünnter eiskalter Natronlauge, filtriert die Lösung sofort in stark verdünnte Schwefelsäure ein. Der so gewonnene flockige Hämatinniederschlag wird mit kaltem, dann mit heißem Wasser gewaschen, nochmals in kalter Natronlauge gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, schwefelsäurefrei gewaschen und schließlich bei 105° getrocknet[18]).

Man digeriert das Hämoglobin mit künstlichem Magensaft bis zur völligen Zersetzung des Eiweißkomplexes und isoliert das unlösliche Hämatin durch Verreiben des Bodensatzes mit 1 proz. HCl und wiederholtes Dekantieren mit Wasser[3])[4]).

---

[1]) C. F. W. Krukenberg, Chemische Untersuchungen zur wissenschaftlichen Medizin. Jena 1886. **1**, 80; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **16**, 111 [1887].

[2]) A. Pugliese, Arch. di Farm. e di Terap. **2**, Fasc. II [1894]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **24**, 452 [1895].

[3]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 126 [1900].

[4]) F. Sollmann, Amer. Journ. of Pharm. **74**, 275 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 229.

[5]) Fr. de Grazia, Biochem. Zeitschr. **16**, 277 [1909].

[6]) K. B. Lehmann, Sitzungsber. d. physikal.-medizin. Gesellschaft zu Würzburg **1899**, 51; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **29**, 173 [1900].

[7]) A. B. Griffith, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 840, 1277 [1892].

[8]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 391 [1904].

[9]) F. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 715 [1908].

[10]) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1871. Heft IV, S. 540.

[11]) Fr. Pregl, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 173 [1905].

[12]) P. P. Laidlaw, Journ. of Physiol. **31**, 464 [1904].

[13]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Geslelschaft **43**, 370 [1910].

[14]) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2267 [1884].

[15]) P. Cazeneuve u. B. Breteau, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 678 [1899].

[16]) C. Strzyzowski, Pharmaz. Post **30**, 2 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 295.

[17]) M. Piettre u. A. Vila, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1041 [1906].

[18]) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 267 [1884]. — P. Eppinger, Inaug.-Diss. München 1907.

Man versetzt eine schwach ammoniakalische und auf dem Wasserbade erwärmte Aufschwemmung von Hämatoporphyrin (oder Turacoporphyrin) mit Stokes' Reagens und einigen Tropfen 50 proz. Hydrazinhydrat. Man erwärmt die Mischung 1—2 Stunden unter Ersatz des verdunstenden Ammoniaks. Die Flüssigkeit zeigt dann das Spektrum des Hämochromogens, resp. unmittelbar nach dem Schütteln mit Luft das des alkalischen Hämatins. Das Hydrazinhydrat wird durch starkes NaOH zersetzt und das NH_3 durch Kochen vertrieben. Auf Säurezusatz fällt Hämatin aus, welches zur Reinigung noch in Alkali gelöst und mit Säure gefällt werden muß[1]).

Quantitative Bestimmung: Colorimetrisch nach Sahli durch Vergleichen mit einer Standardlösung im Gowerschen Hämoglobinometer[2]).

Physiologische Eigenschaften: Das Hämatin wird im Darme aus seiner alkalischen Lösung resorbiert, nicht aber aus der sauren Lösung[3]). Hämatin wird im Tierkörper nur unter pathologischen Umständen gebildet. Es bleibt, in das Kniegelenk von Hunden eingeführt, unverändert, die Tiere gehen in wenigen Tagen zugrunde. Kaninchen vertragen die Injektion ohne Schädigung; Gallenfarbstoffbildung konnte auch nach 2—3 Wochen nicht nachgewiesen werden[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das aus der alkalischen Lösung durch Säure gefällte Hämatin bildet einen flockigen, braunen Niederschlag. Amorph. Es ist in getrocknetem Zustande in sehr dünnen Schichten mit brauner Farbe durchsichtig, im auffallenden Lichte blauschwarz[5]). Das Präparat von Piettre und Vila besteht aus schwarzen, stahlglänzenden klinorhombischen, optisch aktiven Krystallen[6]). Im magnetischen Felde stark magnetisch[7]). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren[5]), konz. Schwefelsäure[8]), in sauren Carbonaten, in zweifach sauren Phosphaten[9]), löslich in Eisessig, in rauchender Salzsäure[5]), in alkoholischen Säurelösungen[10]), in saurem Äther[11]), in Essigsäureanhydrid[12]), in Phenol[13]), in warmer 0,1—0,5 proz. Dinatriumphosphatlösung[9]); leicht löslich in Alkalien[5]) und in neutralen Carbonaten unter Bildung von sauren Carbonaten[9]), ferner in Pyridin, in Piperidin und in verschiedenen Derivaten derselben[14]). Essigsäure wirkt selbst bei hoher Temperatur sehr schwach ein[9]). Die alkalischen Lösungen sind im durchfallenden Lichte in dünnen Schichten olivengrün, in dicken Schichten rot. Die sauren Lösungen sind braun. Absorptionsspektrum: In alkalischem Wasser: Streifen bei $\lambda = 611—582\,\mu\mu$, Endabsorption von $\lambda = 530\,\mu\mu$ an[15]); Streifen bei $\lambda = 616$, 558, 540 $\mu\mu$, Endabsorption von $\lambda = 428\,\mu\mu$ an[16]); Streifen bei $\lambda = 606$, 534, 494 $\mu\mu$[17]). In alkalischem Aceton: Streifen bei $\lambda = 580$, 560, 524 $\mu\mu$, Endabsorption von $\lambda = 380\,\mu\mu$ an[16]). In verdünnter wässeriger Säurelösung: Streifen bei $\lambda = 644—634$, 583—579, 569—553, 540—527 $\mu\mu$[15]); Streifen bei $\lambda = 578$, 535, 390 $\mu\mu$[16]); Streifen bei $\lambda = 630$, 575, 534, 494 $\mu\mu$[17]) (nach Hiller[18]) liegt ein Streifen im Ultraviolett). In angesäuertem Aceton: Streifen bei $\lambda = 540$, 502, 402, End-

---

1) P. P. Laidlaw, Journ. of Physiol. **31**, 464 [1904].
2) H. Sahli, Verhandl. d. 20. Kongr. f. inn. Medizin **1902**, 230; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**. 222 [1903].
3) W. D. Halliburton, Brit. med. Journ. **1904**, I, 824; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 163 [1905].
4) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 472 [1906].
5) F. Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie. Berlin 1881. S. 394.
6) M. Piettre u. A. Vila, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1041 [1906].
7) A. W. Gamgee, The Lancet **1901**, II, 588.
8) M. Nencki u. N. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 413 [1884].
9) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 166 [1910].
10) F. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 711 [1908].
11) S. Fränkel, Biochemie. Wiesbaden 1907. S. 420.
12) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 392 [1885].
13) J. A. Milroy, Journ. of Physiol. **38**, 384 [1909].
14) W. J. Dilling, Atlas der Krystallformen und Absorptionsbänder der Hämochromogene. Stuttgart 1910.
15) E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 177.
16) L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].
17) M. Piettre u. A. Vila, „Krystallisiertes Hämatin". Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 1041]1906]; Bulletin de la Soc. chim. [3] **35**, 578 [1906]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 131 [1907].
18) R. Hiller, Inaug.-Diss. Rostock 1904; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 505 [1905].

absorption von $\lambda = 428$ an[1]). In neutraler Lösung: Streifen bei $\lambda = 625-600$, Endabsorption von $\lambda = 533$ an[2]).

Nach Dhéré[3]) zeigt das aus Acethämin durch Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure bereitete Hämatin in einer 0,01 proz. sauren alkoholischen Lösung je nach der Schichtendicke einen Streifen bei $\lambda = 405,8-391,8$ $\mu\mu$ resp. bei $\lambda = 424,5-334,5$ $\mu\mu$, in einer ebensolchen alkalischen Lösung einen Streifen bei $\lambda = 395,5-382,1$ $\mu\mu$ resp. bei $\lambda = 424,5-304,4$ $\mu\mu$.

Es bei ist alkalischer Reaktion der Lösung diffussionsfähig, nicht aber bei saurer Reaktion[4]).

Nach W. Küster[5]) können alkalische Lösungen des Hämatins ohne Austritt des Farbstoffes dialysiert werden.

Das Hämatin erleidet schon beim Waschen mit heißem Wasser eine gewisse Zersetzung, da es seine Löslichkeit in NH_3 teilweise einbüßt[6]). Es wird durch konz. Schwefelsäure, durch rauchende Salzsäure bei 160°, durch Phosphorchlorür bei 140°, durch Zn, St usw. in schwach saurer alkoholischer Lösung, bei der Siedetemperatur, durch BrH in stark essigsaurer Lösung unter Eisenabspaltung in Hämatoporphyrin und andere eisenfreie Produkte umgewandelt. Dieselbe Zersetzung wird auch durch SO_2 oder durch wässerige schweflige Säure bei Luftabschluß im Lichte bewirkt. Wirkt die schweflige Säure in Gegenwart von Sauerstoff ein, so wird die Lösung beinahe völlig entfärbt[7]). An 10% Salzsäure werden bei 130° ca. 90% des Eisens abgegeben[8]).

Das Hämatin widersteht der Fäulnis sehr energisch. Es läßt sich nur schwer oxydieren. Es liefert bei der Oxydation durch eine Reihe von Oxydationsmitteln nebst CO_2, NH_3, Bernsteinsäure und unbekannten intermediären Körpern Hämatinsäuren. Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat bildet sich Bernsteinsäure, es entstehen aber keine Hämatinsäuren[9]).

Das Hämatin wird bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat oder anderen gelinde wirkenden Mitteln in Gegenwart von Eiweiß, NH_3 oder Amiden[10]) in Hämochromogen umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch im Lichte der Quarzlampe; im Dunkeln wird dann wieder Hämatin gebildet[11]). Bei der energischen Reduktion mit Jodphosphonium, St und Salzsäure oder Zinkpulver entsteht Hämopyrrol[12]) nebst einer Reihe von anderen Körpern[13])[14]).

Bei der trocknen Destillation wird ebenfalls Hämopyrrol entwickelt.

Das Hämatin gibt mit CO im Gegensatz zum Oxyhämoglobin keine Verbindung. Dem CNH gegenüber verhält es sich spektroskopisch wie das Oxyhämoglobin[15]).

Es liefert mit Bromphenylhydrazin ein Additionsprodukt[16]).

Das Hämatin verbindet sich leicht mit Alkalien, die Verbindungen lassen sich nicht krystallinisch gewinnen. Die NH_3-Verbindung zersetzt sich nicht bei 100°.

---

1) L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].

2) E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 177.

3) Ch. Dhéré, Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultraviolets par les albuminoides, les protéides et leurs dérivés. Fribourg 1909.

4) W. D. Halliburton, Brit. med. Journ. **1904**, I, 824; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 163 [1905].

5) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 166 [1910].

6) P. Cazeneuve u. P. Breteau, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **9**, 369 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 1134.

7) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 472 [1906].

8) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 370 [1910].

9) W. Küster, Habilitationsschrift. Tübingen 1896; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 821 [1896]. Vgl. auch Bildung der Hämatinsäuren.

10) H. Bertin-Sans u. J. Moitessier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 401 [1893].

11) K. A. Hasselbach, Biochem. Zeitschr. **19**, 354 [1909].

12) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901].

13) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2267 [1884]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 401 [1884].

14) J. Milroy, Journ. of Physiol. **27**; Proc. Phys. Soc. S. XIV [1901].

15) L. Lewin, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **1908**, Suppl.; Schmiedeberg-Festschrift S. 337.

16) O. von Fürth, Festschrift für Ad. Lieben; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 1 [1907].

Die ammoniakalische Lösung gibt mit Barytwasser einen grünlichen Niederschlag von der Zusammensetzung: $Ba(C_{32}H_{31}N_4FeO_4)_2$ (?). Mit Ca-, Pb-, Zn-, Al-Hydroxyd werden ebenfalls grünliche Niederschläge gebildet[1]).

Es kann, wenn es unter gewissen Kautelen dargestellt wurde, leicht in Hämin übergeführt werden[2])[3]), das so erhaltene Hämin wird von Küster nicht für typisch gehalten[4]).

Das Verdauungshämatin von v. Zeynek[5])[6]), von Grazia[7]) und von Sollmann[8]) bildet ein schwarzes, körniges, nicht hygroskopisches, geruch- und fast geschmackloses Pulver[8]). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol[5]), 1% Na_2CO_3 und 1% HCl[7]), leicht löslich in Alkalien[5]). Die alkalischen Lösungen sind stark dichroitisch[8]). Es ist viel weniger resistent als das aus Hämin durch Alkalien dargestellte Hämatin. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen dieses letzteren überein[5]).

Derivate: Salze.[4]) 1 Mol. Hämin setzt sich mit 3 Mol., 1 Mol. Dehydrochloridhämin mit 2 Mol. Alkali glatt um. Durch Erdalkalisalze entstehen Fällungen, deren Zusammensetzung nicht mit der theoretischen Formel harmoniert. Beim Aufbewahren der Lösungen tritt Polymerisation ein, der Farbstoff befindet sich alsdann in kolloider Lösung. Aus den Salzen läßt sich das Hämatin nicht wiedergewinnen.

Dinatriumsalz.

Bildung: Aus Hämin mit 3, aus Hämatin oder Dehydrochloridhämin mit 2 Mol. NaOH.

Darstellung: Man löst das Hämin, Hämatin oder Dehydrochloridhämin in etwas mehr als der berechneten Menge NaOH und dialysiert gegen Wasser möglichst alkali- und chloridfrei. In fester Form noch nicht dargestellt. Bei anhaltender Dialyse wird 1 Mol. NaOH abgegeben.

Mononatriumsalz.

Darstellung: Die Lösung des Dinatriumsalzes wird weiter dialysiert und die Lösung eingedampft.

Bariumsalz.

Bildung: Aus dem Dinatriumsalz durch 1 Mol. $BaCl_2$.

Darstellung: Man fällt das Dinatriumsalz mit der berechneten Menge $BaCl_2$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der feuchte Niederschlag geht beim Auswaschen in kolloide Lösung, in getrocknetem Zustande läßt er sich chlorfrei waschen. Das Ba kann aus dem feuchten Salze durch Ca verdrängt werden. Das durch Schwefelsäure zerlegte Salz liefert in alkoholischer Lösung, mit HCl behandelt, ein zum Teil verestertes Hämin.

Kalksalz.

Verhält sich im wesentlichen wie das Ba-Salz.

Silbersalz.

Darstellung: Man fällt eine Lösung des Dinatriumsalzes mit Silbernitrat, wäscht den Niederschlag, bis kein Ag mehr abgegeben wird und trocknet im Vakuum.

Ferrosalz.

Darstellung: Das Dinatriumsalz wird mit Mohrschem Salz gefällt. Glatt löslich in Alkalien.

Ferrisalz.

Darstellung: Das Dinatriumsalz wird mit Ferrichlorid gefällt. Glatt löslich in Alkalien.

---

[1]) P. Cazeneuve, Bulletin de la Soc. chim. **21**, 372; **27**, 485; zit. nach Beilsteins Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. **1**, 1618.
[2]) P. Eppinger, Inaug.-Diss. München 1907.
[3]) A. v. Siewert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 386 [1908].
[4]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 370 [1910]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 166 [1910].
[5]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 126 [1900].
[6]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 472 [1906].
[7]) Fr. de Grazia, Biochem. Zeitschr. **16**, 277 [1909].
[8]) F. Sollmann, Amer. Journ. of Pharm. **74**, 275 [1902]; Chem. Centralbl. **1902**, II, 229.

Carboxyhämatin.[1])

Bildung: Aus „reduziertem Hämatin" bei der Behandlung der alkalischen Lösung mit CO.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Absorptionsspektrum: zwei Streifen bei $\lambda = 569\,\mu\mu$ und $\lambda = 531\,\mu\mu$, nach Zusatz von NH_3 drei Streifen bei $\lambda = 569$, 590 und $546\,\mu\mu$.

Cyanhämatin.

Bildung: Aus Hämatin bei seiner Auflösung in einer Lösung von CNK [2]); aus Hämoglobin durch CNK oder CNH [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Absorptionsspektrum: ein Streifen bei $\lambda = 578$ bis 527 [2]). Das Spektrum wird durch Sauerstoff nicht verändert. Auf Evakuieren oder $(NH_4)_2S$-Zusatz treten die Streifen des Hämochromogens auf [3]). Wahrscheinlich identisch mit dem Cyanhämochromogen.

Reduziertes Hämatin.[1])

Bildung: Soll sich bei der Reduktion des Hämatins in Abwesenheit von Eiweiß, NH_3 und Amiden als intermediäres Produkt bilden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Lösung dieses nicht isolierten problematischen Körpers zeigt im Absorptionsspektrum zwei Streifen zwischen C und D und bei D. Es wandelt sich auf Zusatz von NH_3 oder Eiweiß in Hämochromogen um.

Hämatoin.

Ein von Preyer beschriebener Farbstoff, wahrscheinlich identisch mit Hämatin [4]).

Essigsäureester des Hämatins.

Durch Küster [5]) wurde durch Digerieren von Oxyhämoglobin mit Äthylalkohol und Eisessig und Verdünnen der Lösung mit Wasser eine aus sehr kleinen Krystallen bestehende Substanz gewonnen, welche von ihm als das Essigsäureester des Hämatins beschrieben wurde. Eine Bestätigung der diesbezüglichen Angaben steht noch aus.

Turacin (Kupfer-Hämatoporphyrin).[6])

Eine dem Hämatin nahestehende Verbindung, in welcher das Eisen dieses letzteren durch Kupfer versetzt ist.

Vgl. S. 323.

Kobalt-Hämatoporphyrin.[7])

Bildung: Aus Hämatoporphyrin oder Turacoporphyrin durch Anlagerung von Co.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Absorptionsspektrum gleicht dem des Turacins. Es läßt sich gleich dem Hämatin reduzieren und wieder oxydieren. In reduziertem Zustande ist es in angesäuertem Äther leicht löslich.

Hämosiderin.[8])

Vorkommen: Unter gewissen Umständen in der Milz, im Knochenmark, zuweilen in der Leber, ferner in Blutextravasaten, in Gefäßthromben, in erkrankten Organen und bei allgemeinen pathologischen Zuständen in den kleinen Blutgefäßen.

Bildung: Aus den roten Blutkörperchen (unabhängig vom Hämatoidin) [9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Verschieden große und verschieden geformte Körnchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und verdünnten Alkalien.

---

[1]) H. Bertin-Sans u. J. Moitessier, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **116**, 591 [1893].

[2]) E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 177.

[3]) H. Szigeti, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen **6**, Suppl. 9 [1896].

[4]) A. Jäderholm, Nordiskt med. Arkiv **8**, Nr. 12 [1876]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **6**, 85 [1877].

[5]) W. Küster, Habilitationsschrift. Tübingen 1896.

[6]) A. H. Church, Proc. Roy. Soc. **17**, 436 [1869]; **51**, 399 [1892]. — C. F. W. Krukenberg, Vergleichende physiologische Studien **1881**, 1. Reihe, 5. Abt., 77. — A. W. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**, 339 [1896].

[7]) P. P. Laidlaw, Journ. of Physiol. **31**, 464 [1904].

[8]) H. Nasse, Zur Erinnerung an W. Roser von der med. Fakultät zu Marburg. 1889. S. 1; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 309 [1900].

[9]) E. Neumann, Archiv f. pathol. Anat. **177**, 401 [1904].

Sie geben an verdünnte Mineralsäuren Eisen ab. Durch Kochen mit konz. Essigsäure bildet sich eine rötlichgelbe Masse, durch Kochen mit konz. Lauge bilden sich gelbrote glänzende Körnchen. Die sedimentierten Körnchen enthalten neben 22 % Asche Eiweiß, Nucleinstoffe, einen gelben Farbstoff, leimgebende Substanzen und Extraktivstoffe.

Dehydrohämatin.[1])

Mol.-Gewicht 616,1.

Zusammensetzung: 66,23% C, 5,24% H, 9,09% N, 9,06% Fe, 10,39% O.

$$C_{34}H_{32}O_4N_4Fe.$$

Bildung: Aus Dehydrochloridhämin, beim Ansäuern der alkalischen Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzblauer, voluminöser, amorpher Niederschlag. Trocken: metallglänzende, schwarzbraune, amorphe Masse. Es läßt sich nicht wieder in Hämin umwandeln.

Reduktionsprodukte des Hämatins von Filehne.[2])

Rötliche und gelbliche Substanzen, welche sich bei der Reduktion des Hämoglobins oder des Hämatins durch Phenylhydrazin bilden. In verschiedenem Grade löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Chloroform und Äther, mit purpurroter Farbe löslich in Alkalien. Sie geben mit Salpetersäure prächtige Farbenreaktionen.

Hämin (Chlorhämin).

Mol.-Gewicht 653,6 oder 651,6.

Zusammensetzung: 62,42% C, 5,24% H, 8,58% N, 8,54% Fe, 5,43% Cl, 9,79% O oder 62,61% C, 4,95% H, 8,60% N, 8,57% Fe, 5,44% Cl, 9,82% O.

$C_{34}H_{34}O_4N_4FeCl$ [3])[4])[5]) oder $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ [3])[6]).

Vermutliche Konstitution[5]):

```
CH3—C—C—CH—C(OH)—C     C—C(OH)—CH—C—C—CH3
    ‖  ‖          |     |     O          ‖  ‖
    CH CH         |     |                CH CH
      \/          |     |                  \/
      N           |     |                  NH
         FeCl    CH2   CH2
      N           |     |                  NH
      /\          |     |                  /\
    CH CH         |     |                CH CH
    ‖  ‖          |     |                ‖  ‖
CH3—C—C—CH—CH—C     C—CH—CH—C—C—CH3
```

Nach O. Piloty soll das Molekül zwei Carboxylgruppen enthalten und das Eisen durch die Vermittlung von diesen gebunden sein[7]).

Bildung: Aus Hämoglobin (Oxyhämoglobin, Methämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin usw.)[8]), Verdauungshämatin[9]), Dehydrohämatin[1]), bei Einhaltung gewisser Kautelen auch aus gewöhnlichem Hämatin[10])[11]), durch konz. Säuren in Gegenwart von HCl oder Chlo-

---

[1]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 391 [1903].

[2]) Filehne, Verhandl. d. Kongr. f. inn. Medizin zu Wiesbaden, Centralbl. f. klin. Medizin [1888]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **18**, 205 [1889].

[3]) J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 15 [1904].

[4]) R. Willstätter, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **358**, 205 [1908].

[5]) Fr. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 727 [1908].

[6]) W. Küster u. K. Fuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2023 [1897]. — W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 166 [1910].

[7]) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909]. — O. Piloty u. S. Merzbacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3253 [1909].

[8]) L. T. S. Teichmann, Zeitschr. f. rat. Medizin (N. F.) **3**, 375 [1853]; **8**, 141 [1857].

[9]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 126 [1900].

[10]) P. Eppinger, Diss. München 1907.

[11]) A. von Siewert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 386 [1908].

riden. Das aus gewöhnlichem („β“)-Hämatin gebildete Hämin wird von Küster nicht für typisch gehalten[1]).

Darstellung mikroskopischer Präparate: Man versetzt eine geringe Menge des Blutpulvers mit einer Spur Kochsalz und erwärmt am Objektträger, mit einem Deckglase bedeckt, mit einem Tropfen Eisessig beinahe bis zum Sieden. Beim Abkühlen scheidet sich das Hämin in mikroskopischen Krystallen aus[2]). Anstatt der Essigsäure lassen sich auch Ameisensäure, Ameisensäureanhydrid, Buttersäure, Capronsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Salicylsäure, Pikrinsäure, Pikraminsäure, Tribromphenol, Nitrotoluol, alkoholische Schwefelsäure oder Salzsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure verwenden[3])[4]).

Nach Caffort[5]) versetzt man einen Tropfen der bluthaltigen Flüssigkeit mit je 1 Tropfen Chlorwasser, Pyridin und Ammoniumsulfhydratlösung.

Nach 3—6 Monate dauerndem Faulen[6]) oder Erhitzen des Blutpulvers auf 200°[7]) gelingt die Darstellung des Hämins nicht mehr.

Darstellung im großen: Nach Cazeneuve[8]). Man extrahiert das aus Blut mit Alkoholäther erhaltene Koagulum mit 2% Oxalsäure enthaltendem Äther, setzt zum Auszug einige Tropfen Salzsäure und gießt denselben in Wasser, worauf die Ausscheidung des Hämins erfolgt.

Nach Nencki und Sieber[9]) („Hämin p. e.“) 400 g der getrockneten Alkoholfällung aus Blutkörperchenbrei werden mit 1600 ccm Amylalkohol aufgekocht, mit 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) versetzt, 10 Minuten weiter gekocht und heiß filtriert. Man gießt den Amylalkohol in 24 Stunden vom Krystallbrei ab und wäscht diesen nach der Reihe mit Alkohol, Äther, Alkohol, Wasser, abs. Alkohol und trocknet über Schwefelsäure bei 105°. Ausbeute 1,5—3 g aus 3 l Blut.

Nach Schalfejeff[10]), modifiziert durch Nencki und Zaleski[11]) („Acethämin“). Man gießt 200 ccm defibriniertes Blut langsam in 1 l mit NaCl bei Zimmertemperatur gesättigten Eisessig[12]), erwärmt die Mischung noch 10 Minuten und filtriert durch Mousseline. Die Flüssigkeit wird nach 24 Stunden vom ausgeschiedenen Hämin abgegossen, der Niederschlag mit Wasser, dann mit 60—70 proz. Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 5,5 g aus 1 l Blut. Reinigung: Die Substanz wird in einem Gemisch von 15 Vol. 95 proz. Alkohol, 4 Vol. Wasser und 1 Vol. wässerigem NH_3 (spez. Gew. 0,91) gelöst, die Lösung filtriert und in kleinen Portionen in 105—115° warmen, mit NaCl gesättigten Eisessig eingetragen.

Nach Cloetta[13]). Man fällt den mit einer 2,5 proz. Na_2SO_4-Lösung gewaschenen Blutkörperchenbrei mit dem doppelten Volumen 96 proz. Alkohol, preßt das Koagulum ab und trocknet bei 30° C. 40—50 g dieses Pulvers werden mit einem Gemisch von 96 proz. Alkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure zerrieben, erwärmt, filtriert und der Filterrückstand mit demselben Gemisch extrahiert. Der Auszug wird in 24 Stunden filtriert, aufgekocht und mit einigen Kubikzentimetern alkoholischer Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Hämin krystallinisch aus.

---

[1]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 370 [1910].

[2]) L. T. S. Teichmann, Zeitschr. f. rat. Medizin (N. F.) **3**, 375 [1853]; **8**, 141 [1857].

[3]) D. Axenfeld, Annales di Chim. e di Farm. [5] **10**, 98 [1888]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **18**, 49 [1889].

[4]) L. Wachholz, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin **21**, 227 [1901].

[5]) J. C. Caffort, Thèse Montpellière 1905/06; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 168 [1907].

[6]) G. Misuraca, Annales di Chim. e di Farm. [4] **10**, 321 [1889]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 108 [1890].

[7]) A. Tamassia, Diss. Venezia 1892; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **24**, 118 [1894].

[8]) P. Cazeneuve, Thèse pour le doctorat. Paris 1876; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **6**, 76 [1877].

[9]) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2267 [1884].

[10]) M. Schalfejeff, Journ. d. russ. physiol.-chem. Gesellschaft **1885**, 30; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, Ref. 232 [1885].

[11]) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].

[12]) H. Rücker (Inaug.-Diss. Straßburg 1901) empfiehlt 200 ccm mit 10 ccm gesättigter NaCl-Lösung versetzten Blutkörperchenbrei in reinen heißen Eisessig in dünnem Strahle einzugießen.

[13]) M. Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 349 [1895].

Nach Mörner[1]) („β-Hämin"). Man kocht das verdünnte und mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure versetzte Blut auf und digeriert das ausgewaschene Koagulum mit einem Gemisch von 90—93proz. Alkohol und 1/2—1 Volumproz. konz. Schwefelsäure. Der Auszug wird aufgekocht und mit warmer Salzsäure (10 ccm auf 1 l, mit Alkohol verdünnt) oder einer Ammoniumchloridlösung[2]) versetzt und sofort abgekühlt. Die beim Abkühlen sich ausscheidenden Krystalle werden mit Alkohol und Wasser gewaschen, getrocknet und mit Petroläther extrahiert.

Nach Rosenfeld[3]). Man stellt sich durch Fällung eines mit Na_2SO_4-Lösung gewaschenen Blutkörperchenbreies mit dem doppelten Volumen Alkohol und Trocknen des Koagulums ein Blutpulver dar. 300—400 g dieses Pulvers werden mit 96proz. Alkohol zu einem dünnen Brei zerrieben und mit Oxalsäure bis zur intensiv braunen Farbe versetzt. Der filtrierte Auszug wird nach 24 Stunden noch einmal filtriert und mit konz. alkoholischer Salzsäure versetzt. Das Hämin scheidet sich sofort krystallinisch aus. Man filtriert in 12 Stunden und wäscht die Krystalle mit Alkohol und Äther. Die Krystalle werden zur Reinigung in heißem Alkohol gelöst. Man bringt das Hämin aus der filtrierten Lösung nach 24 Stunden mit alkoholischer Salzsäure zur Ausscheidung.

Nach Nencki und Zaleski[4]), modifiziert von Merunowicz und Zaleski[5]) (Acetonhämin). Man kocht das 3fach verdünnte und mit Schwefelsäure angesäuerte Blut bis zur vollständigen Koagulation. Man extrahiert 150—200 g des Koagulums mit einem Gemisch von 250—300 ccm Aceton und einer Mischung von 6—8 ccm Schwefelsäure mit 6—8 ccm Wasser auf dem Wasserbade. Der filtrierte Auszug wird auf 40—45° erwärmt und mit 30—40 ccm 1,12 Salzsäure versetzt, worauf das Hämin sich krystallinisch ausscheidet. Die Krystalle werden zur Reinigung mit 0,001% HCl enthaltendem 50proz. Alkohol gewaschen, im Vakuum getrocknet, in ammoniakalischem Wasser gelöst und in Gegenwart von Aceton mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Nach Zeynek[6]). Man suspendiert das Verdauungshämatin in Aceton und versetzt die erwärmte Aufschwemmung mit Salzsäure (0,06—0,08 g HCl auf je 1 g Hämatin). Bei der Abkühlung der Lösung scheiden sich schöne Häminkrystalle aus.

Nach Siewert[7]). Man zerreibt das durch Aufkochen der mit Essigsäure angesäuerten Blutkörperchenlösung und Trocknen des Koagulums gewonnene Blutpulver mit 95proz. Alkohol zu einem dünnen Brei, setzt so viel 10—15proz. KOH-Lösung zu, daß sich eine dickflüssige Lösung bildet, versetzt diese unter gutem Umrühren tropfenweise mit konz. Schwefelsäure und filtriert vom ausgeschiedenen Eiweiß ab. Der Niederschlag wird mit Alkohol extrahiert, die vereinigten Lösungen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure bis zur Auflösung des anfangs gefällten Hämatins versetzt und vom K_2SO_4 abfiltriert. Man setzt zu je 1 l der auf 70° erwärmten Lösung 4—5 ccm gesättigte alkoholische Salzsäure und läßt 24—48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Krystalle müssen noch mit Alkohol, Wasser, wieder mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen werden.

Ausbeute 2 g pro 1 l Blut.

Reinigung des Hämins nach Schalfejeff[8]). Man erwärmt das rohe Hämin 15 Minuten gelinde mit pyridin- oder chininhaltigem Chloroform, filtriert die Lösung von der ungelösten, farblosen „Carcasse" ab und versetzt das Filtrat mit alkoholischer Salzsäure oder Essigsäure. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in 24 Stunden auf einem Filter gesammelt und mit verdünnter Essigsäure gewaschen.

Nach Eppinger und nach Siewert[9])[10]). a) Das Hämin wird in 1% NaOH gelöst, die Lösung filtriert, mit 1/30—1/20 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 1/2 Vol. Eisessig 8—10

[1]) K. A. H. Mörner, Nordiskt Med. Arkiv, Festband **1897**, Nr. 14, 26; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **27**, 145 [1898].

[2]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 401 [1903].

[3]) M. Rosenfeld, Inaug.-Diss. Straßburg 1897; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 137 [1897].

[4]) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].

[5]) J. Merunowicz u. J. Zaleski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie, juillet **1907**, 633; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 179 [1908].

[6]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 128 [1900].

[7]) A. v. Siewert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 386 [1908].

[8]) M. Schalfejeff, Le physiologiste russe. Moscou 1898. **1**, 15.

[9]) P. Eppinger, Inaug.-Diss. München 1907. — A. von Siewert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 386 [1908].

[10]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 217ff. [1910].

Minuten gekocht. Die Mutterlauge wird von den am Boden des Gefäßes angesammelten großen rhombischen Krystallen abgegossen, die Krystalle durch Dekantieren mit destilliertem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

b) Das Hämin wird in wenig NaOH gelöst und mit $Ba(OH)_2$ gefällt. Der mit destilliertem Wasser chlorfrei gewaschene Niederschlag wird in 95proz. Alkohol aufgeschwemmt und durch Zusatz von $^1/_4$ Vol. konz. Schwefelsäure enthaltendem Alkohol gelöst.

Man versetzt die vom $BaSO_4$ abfiltrierte und auf 70—72° erwärmte Lösung mit alkoholischer Salzsäure, bis sie braun wird. Die in 24—48 Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden am Filter mit 95proz., dann stufenweise mit verdünnterem und etwas Salzsäure enthaltendem Alkohol, schließlich mit sehr verdünnter wässeriger Salzsäure gewaschen und über H_2SO_4 und KOH getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: „Hämin p. e." von Nencki und Sieber: Dünne rhombische Tafeln und Prismen. Es gibt bei 130—135°, sowie beim Auflösen Amylalkohol ab. Löslich in 7 T. heißer Essigsäure[1]). Beim Umkrystallisieren aus Eisessig wird anstatt Amylalkohol Essigsäure eingeschlossen[2]).

„Acethämin" von Schalfejeff und von Nencki und Zaleski. Höchstens 0,2 mm lange und 0,05 mm breite, im auffallenden Lichte halbmetallisch glänzende, im durchgehenden Lichte dunkelbraune, pleochromatische, doppeltbrechende, optisch negative Blätter und Säulen[3]) des triklinischen Systems. Auslöschungswinkel 30—36° (Weybergs und Zemiatschenskys Messungen). Nach Lahorios Messungen kommen gewöhnlich folgende Kombinationen vor: OP(P); $\infty\bar{P}\infty$ (h); $\infty\breve{P}\infty$ (M); $\bar{P}\infty$ (t) oder $\infty\breve{P}\infty$ (M); $\infty\bar{P}\infty$ (h); $\bar{P}\infty$ (t)[4]).

Im magnetischen Felde stark magnetisch[5]). — Leicht löslich in verdünnten Alkalien, Ammoniak, p-Toluidin[6]) und Lösungen organischer Basen, wie Chinin, Trimethylamin, Pyridin usw. Unlöslich in verdünnten organischen und Mineralsäuren, Chloroform, Aceton, o-Toluidin[7]) und Äther. Wenig löslich in 70—80proz. Alkohol[3]), löslich in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung[8]).

Die verdünnte Chloroformlösung, welche in der Weise dargestellt wird, daß man zur Lösung in Chloroform + Chinin einige Tropfen Essigsäure zusetzt, zeigt 3 Absorptionsbänder bei $\lambda = 655—630, 555—534, 524—497\ \mu\mu$. In Anwesenheit von Chinin, Chinolin oder NH_3 sind zwei Streifen bei $\lambda = 615—582$ und $506—475\ \mu\mu$ vorhanden. Es läßt sich in „Acetonhämin" überführen[3]).

Cloettas Hämin. Schwarzviolette, spitze Nadeln, manchmal auch Hexaeder. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol, in konz. Säuren und in Alkalien. Es läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch alkoholische Salzsäure in sehr kleinen, nadelförmigen Krystallen fällen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren amorphes Hämin gefällt[9]). Nach Bialobrzeski[10]) enthält das Präparat verschiedene Zersetzungsprodukte des Hämins.

Mörners „β-Hämin". Lange, spitze Blättchen. Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Chloroform, ziemlich gut löslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien und in 20proz. NH_3. Es ist als ein Gemisch von reinem Hämin („Acethämin") und dessen Äthyläther aufzufassen. Es läßt sich vom letzteren durch Umkrystallisieren befreien[11]).

Rosenfelds Hämin. In Büscheln geordnete rhombische Nadeln[12]).

„Azetonhämin" von Nencki und Zaleski. Lange, teils gebogene, teils gerade, bronzefarbene, seidenglänzende, haarförmige Krystalle. Auslöschungswinkel 40—43° (Ze-

---

1) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2267 [1884]; **18**, 392 [1885]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 401 [1884].

2) F. Hoppe-Seyler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 602 [1885].

3) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].

4) M. Schalfejeff, Journ. d. russ. physiol.-chem. Gesellschaft **1885**, I, 30; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, III, 232 [1885].

5) A. W. Gamgee, The Lancet **1901**, II, 588.

6) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 217 ff. [1910].

7) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 384 [1910].

8) M. Nencki u. N. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**. 413 [1884].

9) M. Cloetta, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **36**, 349 [1895].

10) M. Bialobrzeski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 2842 [1896].

11) K. A. H. Mörner, Nordiskt Med. Arkiv, Festband **1897**, Nr. 1 u. 26; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **27**, 145 [1898]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 542 [1904].

12) M. Rosenfeld, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **40**, 137 [1897]; Inaug.-Diss. Straßburg 1897.

miatschensky). Kürzere und mehr breite Blättchen mit dem Auslöschungswinkel 27—31°. Spindelförmige Krystalle mit gerader Auslöschung. Schwer pulverisierbar. Verliert bei 100 bis 110° 5—7% Aceton und geht dann in ein dunkles Pulver ohne Metallglanz über. Sehr wenig löslich in abs. Aceton, leichter löslich in wässerigem Aceton, leicht löslich in wässerigen Alkalien. Es läßt sich durch Auflösen in ammoniakalischem Alkohol und Eingießen in NaCl-haltigen Eisessig in „Acethämin" überführen[1])[2]).

Zeyneks Hämin aus Verdauungshämatin. Ca. 0,01 mm dicke und 0,04—0,06 mm lange, schief abgeschnittene dichroitische Säulchen des triklinischen, monoklinischen, eventuell des rhomboidischen Systems. Bei zu schneller Zugabe von HCl auch Würfel[3]).

Absorptionsspektrum: 2 Streifen bei $\lambda = 612$ und $\lambda = 567\ \mu\mu$ und ein begrenzter Streifen bei $\lambda = 390\ \mu\mu$[4]).

Siewerts Hämin. Gut ausgebildete rhombische und sechseckige Tafeln. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien, unlöslich in Alkohol und Chloroform[5]). Es gibt das Eisen an HCl leichter ab als das typische Hämin[6]).

Umkrystallisiertes Hämin. Die verschiedenen Häminpräparate sind meistens von Zersetzungs- und Anlagerungsprodukten und von Äthern des Hämins verunreinigt. Das „Hämin p. e.", „Acethämin", „Rosenfelds Hämin" und „β-Hämin" hinterlassen bei ihrer Auflösung in Chinin und Alkohol oder Pyridin und Chloroform mehr oder weniger farblosen Rückstand (Carcasse) und liefern beim Umkrystallisieren ein und dasselbe einheitliche Produkt[5])[6])[7]). Die Krystallform des umkrystallisierten Hämins variiert je nach der Konzentration der Lösung und dem Charakter der angewendeten Säure. Flache, gespitzte Tafeln, längliche und hexagonale Blättchen[8]). — Schwarzviolettes glitzerndes Pulver, gut ausgebildete rhombische Tafeln[9]).

Das Hämin wird durch Alkalien unter Austausch des Cl-Atoms gegen OH[7]) in Hämatin übergeführt. Es liefert mit konz. Schwefelsäure[10]) oder BrH in Eisessig[11]) Hämatoporphyrin. An HCl wird das Eisen nur schwer und unvollkommen abgegeben[6]).

Bei der Reduktion in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Zn und HCl entsteht eine Leukoverbindung, welche beim Stehen zu Hämatoporphyrin, in Gegenwart von JH zu Mesoporphyrin oxydiert wird[12]). Bei der Reduktion mit Sn und Schwefelsäure entsteht Tetrahydrohämatoporphyrin, bei längerem Kochen nach Pyridin riechende Körper[13]).

Bei der Reduktion mit Jodphosphonium werden etwa 32% Hämopyrrol[14]) und ein nach Coniin riechender Körper[15]) geliefert. Bei der Behandlung mit HJ und Eisessig und nachherigem Zusatz von Jodphosphonium wird Mesoporphyrin gebildet[12]). Bei der Oxydation entstehen als Hauptprodukte Hämatinsäuren.

Derivate:

Dimethyläther des Hämins.

Mol.-Gewicht 681,6.

Zusammensetzung: 63,38% C, 5,61% H, 8,22% N, 8,19% Fe, 5,20% Cl, 9,39% O.

$C_{34}H_{32}(OCH_3)_2O_2N_4FeCl$[16]).

[1]) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 413ff. [1900].

[2]) J. Merunowicz u. J. Zaleski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Krakau **1907**, 633; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1058.

[3]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 126 [1900].

[4]) L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].

[5]) A. v. Siewert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 386 [1908].

[6]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 370 [1910].

[7]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 391 [1903].

[8]) M. Schalfejeff, Le physiologiste russe. Moscou 1898. **1**, 15.

[9]) A. v. Siewert, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 136 [1908].

[10]) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1871. Heft IV, 523.

[11]) M. Nencki u. N. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 430 [1888].

[12]) J. Merunowicz u. J. Zaleski, Rozprawy akademji umiejętności [3], Abt. A, B **6**, 291; Bull. de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1906**, 729; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 162 [1907].

[13]) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2267 [1884]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 402 [1884].

[14]) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901].

[15]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2948 [1902].

[16]) Oder $C_{34}H_{30}(OCH_3)_2O_2N_4FeCl$. Die ursprüngliche Formel lautet: $C_{32}H_{29}(OCH_3)_2ON_4FeCl$ und ist aus der damals für Hämin p. e. angenommenen Formel: $C_{32}H_{31}O_3FeN_4Cl$ (Nencki, Arch. des Sc. biol. de St. Pétersbourg **2**, 120 [1893]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **23**, 112 [1894]) abgeleitet.

Darstellung: Man löst das rohe Acethämin in Chinin-Chloroform, versetzt die filtrierte Lösung mit dem 5fachen Volumen mit HCl gesättigtem Methylalkohol, läßt zur Krystallisation einige Tage stehen und wäscht die Krystalle mit Alkohol und Äther[1]. — 5 g nach Mörner dargestelltes Hämin werden in 8 ccm Pyridin und 75 ccm Chloroform gelöst und die filtrierte Lösung in 300 ccm siedenden Methylalkohol, dem man 25 ccm rauchende Salzsäure zufügte, eingetragen. Das Produkt wird in 24 Stunden am Filter gesammelt und gewaschen[2].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rosettenförmig geordnete wetzsteinförmige Krystalle. In wässerigem NH_3 oder NaOH nur beim Kochen löslich[1]. Löslich in Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Anilin[2].

Monoäthyläther des Hämins.[1]

Mol.-Gewicht 681,6.

Zusammensetzung: 63,38% C, 5,61% H, 8,22% N, 8,19% Fe, 5,20% Cl, 9,39% O.

$C_{34}H_{33}(OC_2H_5)O_3N_4FeCl$ [3].

Darstellung: Wie die des Mörnerschen β-Hämins.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunviolette Nadeln und Blättchen. Löslich in Alkali. Soll mit Mörners β-Hämin identisch sein, was von Küster[4] bezweifelt wird.

Diäthyläther des Hämins.[1]

Mol.-Gewicht 709,7.

Zusammensetzung: 64,25% C, 5,97% H, 7,90% N, 7,87% Fe, 4,99% Cl, 9,02% O.

$C_{34}H_{32}(OC_2H_5)_2O_2N_4FeCl$ [5].

Darstellung: Man behandelt die Chinin-Chloroformlösung des „Acethämins" mit heißem Äthylalkohol in Gegenwart von 3% HCl.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sternförmig geordnete Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in NH_3 und in wässerigen Alkalien.

Monoisoamyläther des Hämins.[1]

Mol.-Gewicht 723,7.

Zusammensetzung: 64,66% C, 6,13% H, 7,74% N, 7,72% Fe, 4,90% Cl, 8,86% O.

$C_{34}H_{33}(C_5H_{11}O)O_3N_4FeCl$ [6].

Darstellung: Man löst das Hämin (Acethämin) in chininhaltigem Amylalkohol mit 4—5% Wassergehalt und versetzt die filtrierte warme Lösung mit 1—2‰ Salzsäure. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich Krystalle aus; diese werden mit 1‰ HCl enthaltendem, stufenweise verdünntem Alkohol, schließlich mit 1‰ wässeriger Salzsäure gewaschen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dünne, meistens zu Rosetten vereinigte rhombische Nadeln, oder an den Enden abgerundete Blättchen. Doppelbrechung von negativem Charakter (Weyberg). Leicht löslich in Chloroform, wenig löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, sehr wenig löslich in NH_3. Die Chloroformlösung zeigt Absorptionsstreifen bei $\lambda = 647—630, 561—538, 518—500\ \mu\mu$. Schmilzt auch über 350° nicht.

Dehydrochloridhämin[7] (Hämeine).[8]

Mol.-Gewicht 617,1.

Zusammensetzung: 66,11% C, 5,39% H, 9,08% N, 9,05% Fe, 10,37% O.

$C_{34}H_{33}O_4N_4Fe$ [9].

---

[1] M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].
[2] W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2860 [1910].
[3] Oder $C_{34}H_{31}\cdot(OC_2H_5)O_3N_4FeCl$. Ursprünglich: $C_{34}H_{32}(C_2H_5)O_4N_4ClFe$ angegeben und als Monoäthyläther des „Acethämins" bezeichnet. Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].
[4] W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2951 [1902].
[5] Oder $C_{34}H_{30}(OC_2H_5)_2O_2N_4FeCl$. Ursprünglich: $C_{34}H_{31}(C_2H_5O)_2O_2N_4ClFe$ angegeben. Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].
[6] Oder $C_{34}H_{31}(C_5H_{11}O)O_3N_4FeCl$. Ursprünglich $C_{34}H_{32}(C_5H_{11}O)O_3N_4FeCl$ angegeben.
[7] W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 391 [1903].
[8] W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2952 [1902].
[9] Oder $C_{34}H_{31}O_4N_4Fe$. Ursprünglich $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$ angegeben.

Darstellung: Man schüttelt 5 g Hämin 2 Stunden mit 110 g kaltem Anilin und tropft die filtrierte Lösung in 2 l 20 proz. Essigsäure. Man wäscht den Niederschlag mit Essigsäure und extrahiert dann 2—3 Tage mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grauschwarze, amorphe Masse. Leicht löslich in Alkalien, Ammoniak, Alkalicarbonaten und Eisessig; löslich in verdünnten Mineralsäuren in Gegenwart von Aceton; wenig löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in reinen verdünnten Mineralsäuren, in Alkohol oder Aceton. Es läßt sich durch Auflösen in alkoholischem Ammoniak, Chinin- oder Pyridin-Chloroform und Eintragen in mit NaCl gesättigten Eisessig durch Anlagerung von HCl in Hämin umwandeln.

Bei der Fällung der alkalischen Lösung mit Säure entsteht Dehydrohämatin. Konzentrierter Bromwasserstoff bildet Hämatoporphyrin.

Anilinohämine.[1])

$C_{70}H_{65}O_5N_9Fe$ resp. $C_{82}H_{79}O_5N_{11}Fe$ (?).

Bildung: Bei der Einwirkung von siedendem Anilin auf Hämin, wahrscheinlich unter Eintritt von 4, 6 schließlich 8 Molekülen Anilin in die Häminmoleküle und Austritt von HCl.

Darstellung: Man kocht 3,5 g Hämin mit 55 g frisch destilliertem Anilin 5 Stunden; setzt Essigsäure zu und läßt 3 Tage stehen. Man extrahiert die ausgeschiedene Masse mit Essigsäure und Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, braune Masse unlöslich in heißer Natronlauge, in Essigsäure, in Äther. Teilweise löslich in Aceton.

Reaktionsprodukt des Hämins mit Phenylhydrazin.[2]).

Darstellung: Man übergießt das Hämin (Acethämin) mit der 5fachen Menge auf 0° gekühlten Phenylhydrazins. Die unter Wärmeentwicklung vor sich gehende Reaktion ist so zu regeln, daß die Temperatur zwischen 70 und 100° bleibt. Man erschöpft den Niederschlag mit Äther und trocknet den Rückstand bei 90°. Ausbeute 75—100%.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lockeres braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Laugen, Salzsäure, Petroläther. Schwer löslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig. Es liefert bei der energischen Reduktion mittels HJ Hämopyrrol.

Reaktionsprodukt des Hämins mit Bromphenylhydrazin.[2])

Mol.-Gew. 1145,0 oder 1144,0.

Zusammensetzung: 54,50% C, 3,96% H, 7,34% N, 4,88% Fe, 20,94% Br, 8,38% O oder 54,54% C, 4,05% H, 8,57% N, 4,88% Fe, 20,96% Br, 6,99% O.

$C_{52}H_{45}N_6FeBr_3O_6$ oder $C_{52}H_{46}N_7FeBr_3O_5$.

Bildung: Bei der Einwirkung von 3 Mol. Bromphenylhydrazin auf 1 Mol. Hämin (oder Hämatin) in der Wärme unter NH_3-Abspaltung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lockeres, braunes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, starker Natronlauge, konz. Salzsäure, Äther, Petroläther. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig. — Es liefert bei der Reduktion Hämopyrrol, bei der Behandlung mit BrH in Eisessig Hämatoporphyrin und ein weiteres, näher unbekanntes Produkt.

Kohlenoxydhämin.[3])

Mol.-Gewicht 681,6.

Zusammensetzung: 61,62% C, 5,03% H, 8,22% N, 8,19% Fe, 5,20% Cl, 11,74% O.

$C_{35}H_{34}O_5N_4FeCl$ [4]).

Es konnte einmal aus Kohlenoxydblut nach der Methode der Darstellung des Acethämins gewonnen werden. Sehr kleine, dem Hämin sonst ähnliche Krystalle.

---

[1]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 423 [1904].

[2]) O. von Fürth, Festschrift für A. Lieben. 1906. S. 128; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 1 [1906].

[3]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 391 [1904].

[4]) Oder $C_{35}H_{32}O_5N_4FeCl$. Ursprünglich $C_{35}H_{33}O_5N_4FeCl$ angegeben.

Hydrogenisiertes Hämin.[1])

Mol.-Gewicht 655,6.

Zusammensetzung: 62,23% C, 5,53% H, 8,55% N, 8,52% Fe, 5,41% Cl, 9,76% O.

$C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$.

Darstellung: Man löst 1 g salzsaures Mesoporphyrin bei 50—70° C in 300 ccm mit NaCl gesättigter Essigsäure und fügt frisches Ferriacetat hinzu, bis das Spektrum umschlägt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkle, glänzende, dem Hämin sehr ähnliche, etwas dickere und mehr ausgeprägt trikline Krystalle. Unlöslich in schwachen organischen und Mineralsäuren oder konz. Salzsäure, sehr wenig löslich in Chloroform, Äther, Alkohol und Aceton, leichter löslich in heißer Essigsäure. Leicht löslich in schwachen Alkalien. Absorptionsstreifen bei $\lambda = 643—619$ und 553 $\mu\mu$. Es kann aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure in Form eines amorphen Pulvers gefällt und aus der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung durch Eingießen in mit NaCl gesättigten Eisessig wiedergewonnen werden. Es kann wie das Hämin ätherifiziert werden. Es liefert bei der Behandlung mit BrH in Eisessig Mesoporphyrin.

Derivate: **Äthylester** Schmelzp. 201—202° [1]).

Bromhämin.

(Bromwasserstoffsaures Hämin, bromwasserstoffsaures Hämatin, Bromwasserstoffsäureester des Hämatins.)

Mol.-Gewicht 696,1.

Zusammensetzung: 58,62% C, 4,63% H, 8,05% N, 8,02% Fe, 11,49% Br, 9,19% O.

$C_{34}H_{34}O_4N_4FeBr$ [2])[3]).

Darstellung: Man erwärmt das Blut oder das aus dem chlorfrei dialysierten Blut gewonnene Blutpulver mit Eisessig und NaBr. Beim Abkühlen scheidet sich das Bromhämin aus[4]). Man gießt die alkalische Lösung des gewöhnlichen Hämins (Chlorhämin) in warmen, mit BrNa gesättigten Eisessig[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarze, aus sehr kleinen Krystallen bestehende Masse. Die einzelnen Krystalle sind denen des gewöhnlichen Hämins ähnlich, jedoch mehr rosa gefärbt und weniger löslich. Eine genaue krystallographische Beschreibung von Morozewicz wurde durch Merunowicz und Zaleski[3]) mitgeteilt. Auch die sonstigen Eigenschaften, speziell das spektroskopische Verhalten, sind denen des Chlorhämins gleich.

Jodhämin.

(Jodwasserstoffsaures Hämin, jodwasserstoffsaures Hämatin, Jodwasserstoffsäureester des Hämatins.)

Mol.-Gewicht 745,1.

Zusammensetzung: 54,76% C, 4,60% H, 7,52% N, 7,50% Fe, 17,03% J, 8,59% O.

$C_{34}H_{34}O_4N_4FeJ$ [5]).

Darstellung: Wie die des Bromhämins, unter Anwendung von J [6]) oder NaJ [1]) anstatt des NaBr.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dem gewöhnlichen Hämin (Chlorhämin) ähnliche, jedoch dunkler und mehr violett gefärbte rhombische Tafeln und Nadeln. Genaue

---

[1]) J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 11 [1904].

[2]) W. Küster (Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, 391 [1903]) gibt ursprünglich $C_{34}H_{33}O_4N_4FeBr$ an.

[3]) Oder $C_{34}H_{32}O_4N_4FeBr$. J. Merunowicz u. J. Zaleski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie, juillet **1907**, 633; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 179 [1908].

[4]) P. Cazeneuve, Thèse pour le doctorat. 1876; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **6**, 76 [1877]. — K. Bikfalvi, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1886**, 289. — C. Strzyzowski, Pharmaz. Post **30**, 2 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 295. — G. Guerin, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **29**, 377 [1909]; Chem. Centralbl. **1909**, I, 1880.

[5]) Oder $C_{34}H_{32}O_4N_4FeJ$. J. Merunowicz u. J. Zaleski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie, juillet **1907**, 633; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 179 [1908].

[6]) M. C. Husson, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **81**, 477 [1875]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **5**, 325 [1876].

krystallographische Beschreibung von Morozewicz bei Merunowicz und Zaleski[1]). Weniger löslich als das Chlor- und Br-Hämin. In den sonstigen Eigenschaften wurde zwischen den 3 Häminen kein Unterschied beobachtet.

Manganhämin.[2])

$C_{34}H_{36}O_4N_4ClMn$ (?).

Darstellung: Man löst 1 g Meroporphyrin in 300 ccm 10proz. NaCl enthaltendem Eisessig und versetzt die Lösung allmählich mit einer frischen Manganoacetatlösung bis zum Farbenumschlag. Der Versuch scheitert meistens am Eisengehalt des Mangansalzes.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Absorptionsspektrum: Streifen bei $\lambda = 593—585$ und $570—540\ \mu\mu$, Endabsorption von $\lambda = 487\ \mu\mu$ an.

Monoäthylester der Anhydrohämaterinsäure.

Die unter diesem Namen beschriebene[3]) Substanz erwies sich später[4]) für Dianilinochinonanil.

Hämatoporphyrin.

Mol.-Gewicht 598,3.

Zusammensetzung: 68,19% C, 6,40% H, 9,36% N, 16,04% O.

$C_{34}H_{38}O_6N_4$ [5]).

Vermutliche Konstitution[6]):

```
CH3—C—C—CH—C(OH)—C════C—C(OH)—CH—C—C—CH3
    ‖  ‖   \O/      |    |        O    ‖  ‖
   CH CH            |    |            CH CH
     \/             |    |              \/
     NH            CH2  CH2             NH
     NH             |    |              NH
     /\             |    |              /\
   CH CH            |    |            CH CH
    |  ‖    /O\     |    |     /O\     |  ‖
CH3—C—C—CH—CH──────CH—CH──────CH—CH—C—C—CH3
```

Vorkommen: Spurenweise im normalen Organismus und Harn höherer Tiere sowie im normalen Menschenharn[7]), reichlicher im Fieberharn[8]) und in anderen pathologischen Harnen, besonders bei Sulfonal- und Trionalvergiftung[9]); nach Kast und Weiß[10]) jedoch nur bei hartnäckiger Obstipation. Reichlicher als gewöhnlich erscheint das Hämatoporphyrin im

[1]) J. Merunowicz u. J. Zaleski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie, juillet **1907**, 633; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 179 [1908].

[2]) J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 11 [1904].

[3]) W. Küster u. K. Fuchs, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2021 [1907].

[4]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 2962 [1910].

[5]) J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 54 [1902].

[6]) Fr. Müller, Handb. d. Biochemie **1**, 728. Diese Formel ist mit dem Befunde von Zaleski nicht in Einklang zu bringen, wonach in dem halben Molekül ($C_{17}H_{19}O_3N_2$) 2 freie OH-Gruppen vorhanden sein müssen. Die Untersuchungen von Piloty (Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 3254 [1910]) sprechen für 2 freie COOH-Gruppen.

[7]) Ch. Mac Munn, Journ. of Physiol. **10**, 71; **11**, 13 [1890]. — O. Hammarsten, Upsala Läkareförenings förhandlingar **26**, 259 [1891]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **21**, 423 [1892]. — E. Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 286 [1891].

[8]) A. Garrod, Journ. of Pathol. and Bacteriol. Oct. **1892**; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **23**, 591 [1894].

[9]) B. Stokvis, Nederl. Tijdschr. voor Geneesk. **2**, 409 [1889]. — E. Salkowski, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **129** [1891]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 286 [1891]. — O. Hammarsten, Upsala Läkareförenings förhandlingar **26**, 259, 487 [1891]; Jahresber. über d. Fortschr. d. Tierchemie **21**, 433 [1892]. — E. Schulze, Deutsche med. Wochenschr. **152** [1894]; zit. nach Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 722 [1908].

[10]) A. Kast u. Th. Weiß, Berl. klin. Wochenschr. **1896**, 621; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **26**, 862 [1897].

normalen Harne nach Aufnahme chlorophyllreicher Nahrung oder bei gesteigerter Resorption der Galle[1]).

Im Integument von Uraster rubens, in braunen Exemplaren von Limax flavus und Arion acer, in braunen Seesternen. Im purpurbraunen Streif an der Dorsalseite des Lumbricus terrestris, im Solecurtus strigillatus, Cerasotrochus diadema, Flabellum variabile, Fungia symmetrica, Stephanophilia formosissima usw.[2]).

Bildung: Aus Hämoglobin und seinen eisenhaltigen Abkömmlingen unter Abspaltung des Eisens durch Säuren. Aus reduziertem Hämoglobin soll sich das Hämatoporphyrin viel leichter bilden als aus Oxyhämoglobin. Aus Hämatin durch die Einwirkung von Phosphorchlorür bei 140° in zugeschmolzenem Rohre[3]). Aus Hämin durch BrH in Eisessig.

$$C_{34}H_{32}N_4FeClO_4 + 4\,HBr = C_{34}H_{36}N_4Br_2O_4 + FeClBr_2\,,$$

$$C_{34}H_{36}N_4Br_2O_4 + H_2O = C_{34}H_{38}N_4O_6 + 2\,HBr\ ^{4)}.$$

Aus Hämin durch SO_2 im Lichte[5]). Aus dem Bromphenylhydrazin-Additionsprodukt des Hämins durch BrH in Eisessig[6]). Aus Turacin (Turacoporphyrin)[7]). Im Organismus soll das Hämatoporphyrin außer dem Hämoglobin auch aus den Gallenfarbstoffen entstehen[8]).

Darstellung: Man löst — nach Nencki und Sieber[9]) — das salzsaure Hämatoporphyrin (s. dort) in schwach angesäuertem Wasser und fällt das freie Hämatoporphyrin durch Neutralisieren der Lösung mit NaOH oder Zusatz von essigsaurem Natron. Der Niederschlag wird gesammelt, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Physiologische Eigenschaften: Das Kaninchen verabreichte[9]) oder Hunden eingespritzte Hämatoporphyrin erscheint im Harne nur dann, wenn die normale Tätigkeit der Leber durch P-Vergiftung tief gestört ist. Das normale Lebergewebe wandelt das Hämatoporphyrin auch in vitro in Gallenfarbstoff um. Ist die Tätigkeit der Leber ungenügend und verlaufen die Reduktionsvorgänge des Körpers lebhaft, so erscheint im Harne reichlich Urobilin als Abbauprodukt des Hämoglobins resp. des Hämatoporphyrins[10]).

Das Hämatoporphyrin gehört zu den stärksten Sensibilisatoren der Kaninchenblutkörperchen[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Brauner, flockiger, amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Eisessig, löslich in fixen und kohlensauren Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Alkohol, wenig löslich in Äther, Amylalkohol (Chloroform)[9]), Phenol, fast unlöslich in Wasser[9]), Benzol, Nitrobenzol, Äthylenbromid[12]) und verdünnter Essigsäure[9]), unlöslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff (und Chloroform)[13]). Bei 100° getrocknet, büßt es seine Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien ein[9]). Es wird aus der sauren Lösung durch Kochsalz, Magnesiumchlorid, Ammonsulfat und anderen Neutralsalzen[9]), aus der

---

[1]) F. Gowland-Hopkins, Guy's Hospital Reports **359** [1893]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **25**, 250 [1896]. — A. E. Garrod, Journ. of Physiol. **15**, 108 [1893]; **17**, 349 [1895]. — B. J. Stokvis, Handlingen van het 7 Nederlandsch Natuur en Geneeskundig Congress **1899**, 378; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **29**, 841 [1900].

[2]) Ch. Mac Munn, Journ. of Physiol. **8**, 384 [1887].

[3]) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1871. Heft IV. 523.

[4]) P. Eppinger, Inaug.-Diss. München 1907. — W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **66**, 166 [1910].

[5]) R. von Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **49**, 472 [1906].

[6]) O. von Fürth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 1 [1906].

[7]) A. H. Church, Proc. Roy. Soc. **17**, 436 [1869]; **51**, 399 [1892]; Report of lecture on Turacin **1893**; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 214 [1905]. — P. P. Laidlaw, Journ. of Physiol. **31**, 464 [1904].

[8]) B. J. Stokvis, Handlingen van het 7 Nederlandsch Natuur en Geneeskundig Congress **1899**, 378; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **29**, 841 [1900].

[9]) M. Nencki u. N. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 430 [1888]; Monatshefte f. Chemie **9**, 115 [1888].

[10]) A. P. Suner, Journ. de Physiol. **5**, 1052 [1903].

[11]) W. Hausmann, Wiener klin. Wochenschr. **21**, 1527 [1908]; Biochem. Zeitschr. **14**, 275 [1909]; Chem. Centralbl. **1908**, II, 1829; **1909**, I, 93.

[12]) S. Fränkel, Deskriptive Biochemie. S. 445 [1907].

[13]) O. Cantelli, Boll. di Chim. e di Farm. **38**, 169 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 999.

ammoniakalischen Lösung durch Al_2O_3 [1]), aus der alkalischen Lösung durch basisches Bleiacetat, Sulfate usw.[1]) gefällt.

Die Lösungen sind prachtvoll purpurrot, lebhaft rot, bläulichrot. Absorptionsspektrum der sauren Lösung nach Ziemke und Müller[2]): 3 Streifen bei λ = 608—594, 584—572 und 572—548 $\mu\mu$. Verdunkelung des Spektrums von λ = 548 $\mu\mu$ an. Nach Lewin, Miethe und Stenger[3]): 8 Streifen bei λ=593, 571, 550, 540, 520, 510, 403, 380 $\mu\mu$. Absorptionsspektrum der alkalischen Lösung nach Ziemke und Müller[2]): 4 Streifen bei λ = 620—612, 594—568, 553—536, 527—488 $\mu\mu$; nach Lewin, Miethe und Stenger: 6 Streifen bei λ = 614, 563, 535, 500, 461, 388 $\mu\mu$.

Im Absorptionsspektrum des aus Harn dargestellten Hämatoporphyrins, welches sich von Nencki und Siebers Hämatoporphyrin auch durch seine Löslichkeit in Chloroform unterscheidet, sind die Streifen nach Permentier[4]) den von Ziemke und Müller angegebenen Streifen gegenüber teils nach Violett, teils nach Rot zu verschoben.

Das Hämatoporphyrin ist ein leicht zersetzlicher Körper. Die feuchte Substanz wird an der Luft grün. Die salzsaure Lösung verharzt beim Erwärmen. Beim Erwärmen der trocknen Substanz werden reichlich Pyrroldämpfe entwickelt. Es leistet dem nascierenden H gegenüber mehr Widerstand als das Bilirubin. Bei der Reduktion mit Sn und HCl entsteht ein dem Urobilin ähnlicher Körper[5]). Bei der gelinden Reduktion mit JH und JPH_4 wird Mesoporphyrin, bei der energischen Reduktion mit denselben Mitteln Hämopyrrol geliefert[6]).

Bei gelinder Reduktion mit Sn und Salzsäure oder Zn und Salzsäure entsteht Desoxyhämatoporphyrin. Bei energischer Reduktion mit denselben Mitteln[7]) oder Na-Amalgam[8]) entstehen farblose Produkte, und zwar Hämopyrrol, Hämatopyrrolidinsäure und Hämopyrrolcarbonsäure, welche sich an der Luft zu einem Gemisch rötlichbrauner Körper oxydieren[7]). Beim Verschmelzen mit KOH entsteht ein „Hp-Pyrrolin" genanntes Gemisch von hämopyrrolartigen Produkten nebst einer der Hämopyrrolcarbonsäure sehr ähnlichen Säure[9]). Bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig entstehen dieselben „Hämatinsäuren" wie aus dem Hämatin[10]).

Bei der Behandlung mit Salzsäure und Natriumchlorat entsteht u. a. ein basisches und ein nichtbasisches grünes Oxydations- resp. Chlorierungsprodukt[8]). Das Hämatoporphyrin gibt mit rauchender Salpetersäure eine Reihe an die gleiche Reaktion der Gallenfarbstoffe erinnernde Farbenreaktionen[11]). Es färbt sich in chloroform-alkoholischer Lösung mit Bromwasser schön violett, dann stahlblau, schließlich grün. Das grüne Derivat ist in Benzol löslich und zeigt im Absorptionsspektrum 2 Streifen zwischen *C* und *D* [12]). Dem Hämatoporphyrin kann durch Behandlung mit Ferrosulfat und Hydrazinhydrat in ammoniakalischer Lösung Eisen angelagert werden[13]).

Nachweis im Harn: Man extrahiert die durch Lauge gefällten Erdphosphate mit alkoholischer Salzsäure und untersucht den Auszug mit dem Spektroskop. — Man fällt den Harn mit Bariumacetat und digeriert den Niederschlag mit schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Alkohol. Das Filtrat wird spektroskopisch geprüft[14]).

---

[1]) O. Cantelli, Boll. di Chim. e di Farm. **38**, 169 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 999.

[2]) E. Ziemke u. Fr. Müller, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1901**, Suppl. 177.

[3]) L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].

[4]) H. Permentier, Thèse de Paris. 1905. S. 160; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**, 400 [1906].

[5]) M. Nencki u. N. Sieber, Monatshefte f. Chemie **9**, 115 [1888]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 430 [1888].

[6]) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901].

[7]) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].

[8]) P. Eppinger, Inaug.-Diss. München 1907.

[9]) O. Piloty u. S. Merzbacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3258 [1909].

[10]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 105 [1897]. — W. Küster u. M. Kölle, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 34 [1899].

[11]) M. Nencki u. N. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 430 [1888].

[12]) V. Arnold, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1899**, 465; Centralbl. f. Physiol. **13**, 777 [1899].

[13]) P. P. Laidlaw, Journ. of Physiol. **31**, 464 [1904].

[14]) A. Garrod, Journ. of Physiol. **13**, 603 [1892]; **17**, 349 [1894/95]. — S. auch O. Cantelli, Boll. di Chim. e di Farm. **38**, 169 [1899]; Chem. Centralbl. **1899**, I, 999.

Salze des Hämatoporphyrin.

Salzsaures Hämatoporphyrin.

Mol.-Gewicht 671,3.

Zusammensetzung: 60,77% C, 6,01% H, 8,35% N, 10,56% Cl, 14,30% O.

$C_{34}H_{38}O_6N_4 \cdot 2\,HCl$ [1]).

Darstellung: Je 5 g Hämin werden in 75 ccm bei 10° mit BrH gesättigtem Eisessig in kleinen Portionen eingetragen. Man läßt die Flüssigkeit 3—4 Tage unter häufigem Umschütteln stehen, gießt sie, wenn alles Hämin sich aufgelöst hat, in destilliertes Wasser und filtriert nach mehreren Stunden. Man setzt die zur Neutralisierung des Bromwasserstoffs nötige Menge NaOH zu, läßt den in verdünnter Essigsäure unlöslichen Farbstoff sich absetzen und wäscht chlorfrei. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Fließpapier getrocknet und 1/4 Stunde mit verdünnter NaOH auf dem Wasserbade digeriert. Man filtriert vom abgeschiedenen Eisenoxydulsalz ab und fällt den Farbstoff aus dem alkalischen Filtrat durch Essigsäure. Die Fällung (Hämatoporphyrin) wird ausgewaschen, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und mit kleinen Portionen Salzsäure bis zur Auflösung versetzt. Ein Überschuß der Säure ist zu vermeiden. Man filtriert vom eventuellen harzigen Rückstand ab, setzt noch Salzsäure zu und filtriert nötigenfalls noch einmal. Man läßt das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure stehen, es erstarrt gewöhnlich in einigen Stunden zu einem Krystallbrei. Man läßt 2—3 Tage im Vakuum, filtriert nachher und wäscht die Krystalle mit 10proz. Salzsäure nach. Einmaliges Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Salzsäure liefert ein hinreichend reines Produkt. Alkohol ist zur Umkrystallisierung nicht geeignet[2]). Man wäscht die reinen Krystalle mit 10proz. Salzsäure und trocknet im Dunkeln über Natronkalk[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Lange, braunrote, büschelförmig geordnete rhombische Nadeln, welche im Lichte sowie auch beim Trocknen zerfallen. Sie lassen sich nur in Salzsäure suspendiert aufbewahren[3]). In 100 ccm 7,5proz. Salzsäure lösen sich 0,70 g. Die Löslichkeit nimmt mit der Steigerung der Konzentration der Säure ab[4]). In 60—70proz. Alkohol leichter löslich als in Wasser[2]). Die alkoholische Lösung zeigt bei einer Konzentration von 0,1 g in 5 l und 40 mm Schichtendicke 8 Streifen bei $\lambda = 624—623$, 606—601, 581—573, 573—567, 565—560, 558—551, 537—523, 505—494 $\mu\mu$ und Endabsorption von $\lambda = 442\ \mu\mu$ an[5]).

In Gegenwart von überschüssiger Salzsäure zeigen sich, unter sonst gleichen Bedingungen, Streifen bei $\lambda = 605—588$, 581—569, ... 563, 563—544, ... 538 $\mu\mu$ und Endabsorption von 434 an[5]). Die Lösungen verharzen beim Erwärmen[3]). Das Hämatoporphyrinchlorhydrat läßt sich aus seinen Lösungen durch Neutralsalze fällen[3]).

Ammoniumsalz.[6]) Man läßt eine alkoholisch-ammoniakalische Hämatoporphyrinlösung im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Die am Boden der Schale sich ansammelnden Krystalle werden isoliert und mit abs. Alkohol gewaschen. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung trocknen.

Natriumsalz.

Mol.-Gewicht 678,3.

Zusammensetzung: 60,15% C, 5,35% H, 6,78% Na, 8,26% N, 14,15% O, 5,31% H_2O.

$C_{34}H_{36}Na_2N_4O_6 + 2\,H_2O$.

Darstellung nach Nencki und Sieber[3]), modifiziert durch Nencki und Zaleski[6]). Man verfährt wie bei der Darstellung des Chlorhydrats. Aus der von durch NaOH gefällten Eisenoxydulsalzen abfiltrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen das Natriumsalz des Hämatoporphyrins aus. Umkrystallisierung aus heißem Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus mikroskopischen, doppelbrechenden, konzentrisch geordneten Prismen bestehende Drusen. Sehr leicht löslich in Wasser,

---

[1]) J. Zaleski, Rozprawy akademji umiejętności (Krakau) [3] **2** A, 433 [1902]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 54 [1902].

[2]) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].

[3]) M. Nencki u. N. Sieber, Monatshefte f. Chemie **9**, 115 [1888]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 430 [1888].

[4]) J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 61 [1902].

[5]) R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **358**, 205 [1907].

[6]) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 426 [1900].

wenig löslich in Alkohol[1]). Setzt sich mit einer Reihe von Metallsalzen zu den entsprechenden Salzen des Hämatoporphyrins um.

Kaliumsalz.[1]) Aus dem Natriumsalz durch Doppelzersetzung. Leicht löslich in Wasser.

Calciumsalz. Aus dem Natriumsalz durch Fällung seiner Lösung mit $CaCl_2$ oder $(CH_3COO)_2Ca$ [1]). Durch Versetzen der amylalkoholischen Lösung des Hämatoporphyrins mit einem Ca-Salz[2]). In Wasser nahezu unlöslich. Zersetzt sich beim Trocknen[1]).

Bariumsalz.[1]) Darstellung und Eigenschaften wie die des Calciumsalzes.

Silbersalz.[1])

Mol.-Gewicht 812,1.

Zusammensetzung: 50,24% C, 4,47% H, 26,57% Ag, 6,90% N, 11,82% O.

$C_{34}H_{36}Ag_2N_4O_6$ [3]).

Aus dem Natriumsalz durch Fällung seiner Lösung mit Silbernitrat. In Wasser unlöslicher amorpher, brauner Niederschlag. Zersetzt sich beim Trocknen.

Zinksalz.

Bildung: Beim Versetzen einer ammoniakalischen Hämatoporphyrinlösung mit $ZnCl_2$ [4]).

Darstellung: Durch Fällung der Natriumsalzlösung mit Zinkacetat[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunroter, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Salzsäure[1]). Absorptionsspektrum: zwei den Oxyhämoglobinstreifen ähnliche Bänder („metallisches Spektrum" des Hämatoporphyrins)[4]). Die Löslichkeit wird beim Trocknen eingebüßt[1]).

Methylester des Hämatoporphyrins.[5])

Mol.-Gewicht 654,4.

Zusammensetzung: 69,68% C, 7,08% H, 8,50% N, 14,67% O; 9,18% CH_3.

$C_{34}H_{34}(CH_3)_4N_4O_6$ [6]).

Darstellung: Man erwärmt das reine trockne Hämatoporphyrin oder das salzsaure Hämatoporphyrin mit der etwa 10fachen Menge wasserfreier 10proz. konz. Schwefelsäure oder 5% HCl enthaltenden Methylalkohols und gießt die schön rote Lösung in viel (400- bis 1000faches Volumen) Wasser. Man sammelt den feinkörnigen Niederschlag an einem gehärteten Filter, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden des Chlors und trocknet über Schwefelsäure. Ausbeute aus 4,5 g des salzsauren Hämatoporphyrins 3,5 g des Esters.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, ziegelrotes, leicht zersetzliches Pulver. Unlöslich in Wasser und in kalten verdünnten Alkalien; es löst sich beim Kochen mit den letzteren. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Essigäther, Benzol und wässerigen Mineralsäuren. Es wird dem Äther, Essigäther oder Benzol durch wässerige Salzsäure entzogen. Das Spektrum der Lösungen ist dem des Hämatoporphyrins gleich; die Streifen sind bei den bei 110° getrockneten Präparaten etwas nach Rot zu verschoben.

Beim Schmelzen entweicht Methylalkohol; die Zusammensetzung des Rückstandes steht dem des Hämatoporphyrins resp. dessen Anhydrid nahe. Sintert bei 60°, schmilzt bei 85° unter Gasentwicklung.

---

[1]) M. Nencki u. N. Sieber, Monatshefte f. Chemie **9**, 115 [1888]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 430 [1888].

[2]) A. Riva u. L. Zoja, Gazzetta medica di Torino **43**, 421 [1894]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **24**, 673 [1895]. Auf diese Weise lassen sich auch andere Metallsalze des Hämatoporphyrins darstellen.

[3]) Ursprünglich $C_{16}H_{17}AgN_2O_3$ angegeben. Der gefundene Silbergehalt (26, 46) stimmt auf die hier angegebene Formel.

[4]) A. Schulz, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1904**, Suppl. 271.

[5]) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].

[6]) Ursprünglich Dimethylhämatoporphyrin genannt und die Formel $C_{16}H_{16}(CH_3)_2N_2O_3$ angegeben. Auf Grund der neueren Analysen des Hämins und Mesoporphyrins muß man von der Hämatoporphyrinformel $C_{34}H_{38}N_4O_6$ ausgehen. Die von Nencki und Zaleski mitgeteilten Analysen stimmen auch auf die hier angegebene Formel.

Äthylester des Hämatoporphyrins.[1])

Mol.-Gewicht 710,5.

Zusammensetzung: 70,94% C, 7,66% H, 7,89% N, 13,51% O.

$C_{34}H_{34}(C_2H_5)_4N_4O_6$ [2]).

Darstellung: Ähnlich wie die des Methylesters.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien; wenig löslich in Benzol und Äther; leicht löslich in Alkohol. Das Spektrum ist mit dem des Hämatoporphyrins identisch. Schmilzt und spaltet Äthylalkohol unter 100° ab.

Hämatoporphyrinanhydrid.

Mol.-Gewicht 580,3.

Zusammensetzung: 70,30% C, 6,25% H, 9,66% N, 13,79% O.

$C_{34}H_{36}N_4O_5$ [3]).

Bildung: Bei der Behandlung des Hämins oder Hämatins mit konz. Schwefelsäure. Aus Hämatoporphyrinlösungen scheiden sich beim Stehen Krystalle aus, welche von Nencki und Rotschy[4]) für das Anhydrid gehalten werden.

Darstellung: Man löst das Hämin oder Hämatin in konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung in destilliertes Wasser. Der Niederschlag wird behufs Reinigung in Kalilauge gelöst und durch Salz- oder Schwefelsäure gefällt[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braune, amorphe Flocken. Unlöslich in Alkohol, Äther, verdünnten Säuren; leicht löslich in verdünnten Alkalien. Das Spektrum ist mit dem des Hämatoporphyrins[3]) (und des Phylloporphyrins)[6]) identisch; nur sind die Streifen eine Idee nach Rot zu verschoben.

Monoacetylhämatoporphyrinanhydrid.

(Derivat des zweiten Anhydrids.)

Mol.-Gewicht 607,3.

Zusammensetzung: 71,49% C, 6,01% H, 9,27% N, 13,24% O.

$C_{34}H_{33}(COCH_3)N_4O_4$ [7]).

Darstellung: 1 g salzsaures Hämatoporphyrin wird mit 2 g entwässertem Na-Acetat und 5 g Essigsäureanhydrid 1/4 Stunde am Rückflußkühler gekocht, die abgekühlte Lösung mit Wasser versetzt, der Niederschlag gesammelt und auf dem Filter mit Wasser gewaschen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunroter, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Nichtbasischer Körper $C_{34}H_{41}N_4O_6Cl_2$.[8])

Mol.-Gewicht 636,8.

Zusammensetzung: 64,07% C, 6,49% H, 8,80% N, 5,57% Cl, 15,07% O.

Bildung: Bei der vorsichtigen Behandlung des in Eisessig und Salzsäure gelösten Hämatoporphyrins mit Natriumchlorat, neben 2 anderen Produkten.

Darstellung: Man dampft die Mutterlauge des Pikrats der Base $C_{34}H_{40}N_3O_6Cl_3$ im Vakuum bis zur Trockne ein, extrahiert den Rückstand mit Äther und löst in heißem abs. Alkohol. Beim Abkühlen scheidet sich der fragliche Körper aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgrüner, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Leicht löslich in Eisessig.

---

[1]) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900].

[2]) Ursprünglich Diäthylhämatoporphyrin genannt und die Formel $C_{16}H_{16}(C_2H_5)_2N_2O_3$ angegeben.

[3]) M. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900]. Ursprünglich $C_{32}H_{34}N_4O_5$ angegeben.

[4]) M. Nencki u. A. Rotschy, Monatshefte f. Chemie **10**, 568 [1889]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 98 [1890].

[5]) Mulder u. von Goudoever, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 186 [1884].

[6]) E. Schunck u. L. Marchlewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **284**, 81 [1895]; **290**, 306 [1896].

[7]) N. Nencki u. J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **30**, 384 [1900]. Ursprünglich $C_{32}H_{31}(COCH_3)N_4O_4$ angegeben.

[8]) P. Eppinger, Inaug.-Diss. München 1907.

Basischer Körper $C_{34}H_{40}N_3O_6Cl_3$.[1])

Mol.-Gewicht 692,7.

Zusammensetzung: 58,89% C, 5,82% H, 6,07% N, 15,36% Cl, 13,86% O.

Bildung: Bei der vorsichtigen Behandlung des in Eisessig und Salzsäure gelösten Hämatoporphyrins mit Natriumchlorat, neben 2 anderen Produkten.

Pikrat der Base $C_{34}H_{40}N_3O_6Cl_3$.[1])

Mol.-Gew. 923,8.

Zusammensetzung: 51,96% C, 4,91% H, 9,10% N, 11,52% Cl, 22,51% O.

$C_{40}H_{44}N_6Cl_3O_{13}$.

Darstellung: Man setzt die Chlorierung des Hämatoporphyrins so lange fort, bis eine Probe der Flüssigkeit, in viel Wasser gegossen, einen rein grünen, flockigen Niederschlag ausfallen läßt und die Lösung nur noch schwach gefärbt ist. Man dampft die Flüssigkeit ein, filtriert vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, gießt das Filtrat in das 20fache Volumen Wasser, wäscht den Niederschlag durch Dekantieren und sammelt ihn auf der Nutsche. Das getrocknete rohe Produkt wird mit Äther extrahiert und wieder getrocknet.

Aus der absolut alkoholischen Lösung wird das Pikrat durch Pikrinsäurezusatz gefällt und aus abs. Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrünes, aus warzenförmigen Kügelchen bestehendes Pulver. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in kaltem, besser in heißem Alkohol. Leicht löslich in alkohol-, äther- oder chloroformhaltigem Benzol. Zersetzt sich über 200°.

Körper $C_{34}H_{44}N_4O_9Cl_3$ (?).[1])

Wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Produkte, welche sich neben dem basischen und nichtbasischen Chlorierungs- und Oxydationsprodukt bilden. Dunkelgrüner, amorpher Körper.

Isohämatoporphyrin (Urohämatin).[2])

Bildung: Bei der Reduktion des Hämatins in saurer alkoholischer Lösung über Hämatoporphyrin und Hämatoporphyrinoidin und nachherigen Einwirkung des Luftsauerstoffs.

Darstellung: Man extrahiert die bei der Reduktion farblos gewordene Lösung mit Chloroform und verdampft das Chloroform aus dem Auszug.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes Pulver, sehr ähnlich dem Hydrobilirubin. Es soll jedoch von diesem verschieden und mit dem Urohämatin Mac Munns identisch sein.

Hämatoporphyrinoidin.[2])

Bildung: Bei der Reduktion von Hämatin in angesäuerter alkoholischer Lösung durch Zn über Hämatoporphyrin oder von Hämatoporphyrin.

Darstellung: Man führt die Reduktion in geschlossenem Gefäße aus und fällt das Produkt nach dem erfolgten Farbenumschlag durch Neutralisieren der Lösung mit NaOH.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraunes Pulver. Unlöslich in Alkohol, in reinem oder saurem Äther, Aceton; löslich in schwach angesäuertem Alkohol. Das Absorptionsspektrum gleicht dem des Hämatoporphyrins.

Leukoderivat des Hämatoporphyrins.[3])

Bildung: Bei der Reduktion des Hämatoporphyrins.

Darstellung: Man löst 1 g Hämatoporphyrin in 100 ccm 50proz. Essigsäure + 70—75 ccm rauchender Salzsäure und behandelt die Lösung mit 12—13 g Zn bis zur Entfärbung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs wird es in Hämatoporphyrin zurückverwandelt.

Hämiverdin.[4])

Mol.-Gewicht 306,1 oder 304,1.

Zusammensetzung: 58,81% C, 5,92% H, 9,15% N, 26,13% O oder 59,19% C, 5,30% H, 9,21% N, 26,30% O.

$C_{15}H_{18}N_2O_5$ oder $C_{15}H_{16}N_2O_5$.

---

1) P. Eppinger, Inaug.-Diss. München 1907.

2) C. le Nobel, Archiv f. d. ges. Physiol. **40**, 501 [1887].

3) J. Merunowicz u. J. Zaleski, Rozprawy akademji umiejętności [3] **6** A, 291 [1906]; Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1906**, 729; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 162 [1907].

4) H. Rücker, Inaug.-Diss. Straßburg 1901. Zum Teil nach Versuchen von Zunz.

Bildung: Aus Hämatoporphyrin durch konz. Salpetersäure oder Schwefelsäure und $NaNO_2$, neben einem gelben, nicht näher charakterisierten Produkt.

Darstellung: Man versetzt 1 g Hämatoporphyrin mit 500 g Salpetersäure und 5 g KNO_2, erwärmt auf 40—50° und gießt die grüne Lösung in Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prächtig grüner, flockiger Niederschlag. Krystallisiert aus verdünntem schwefelsäurehaltigen oder ammoniakalischen Alkohol, aus Acetessigester und Amylalkohol. Kleine, feine, gelbbraun gefärbte Nadeln, häufig sternförmig geordnet. Leicht löslich in NaOH und NH_3, löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, konz. Salz- und Schwefelsäure, wenig löslich in verdünnten Mineralsäuren, Eisessig, Pyridin, Anilin, Chinolin; sehr wenig löslich in Acetessigester, verdünnter Essigsäure und Alkalicarbonaten; fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol, Toluol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sind braun, nur die in konz. Mineralsäuren sind dunkelgrün.

Hämatolin.[1])

Zusammensetzung: 72,94% C, 6,95% H, 10,02% N, 10,09% O (gefunden).

Bildung: Aus Hämatin durch konz. Schwefelsäure bei Luftausschluß.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ein in konz. Schwefelsäure kaum löslicher, in konz. Kalilauge oder Wasser unlöslicher schwarzblauer, leicht pulverisierbarer, chemisch nicht definierter Körper[2]).

Hämatoidin.[3])

Vorkommen: In alten Blutergüssen, besonders in der Fibrinmasse. In jeder mumifizierten Frucht[4]), zuweilen im Harn[5])[6]) und im Auswurf[7]).

Bildung: Aus den roten Blutkörperchen in Blutergüssen, unabhängig vom Hämosiderin; gewöhnlich, aber nicht unbedingt, unter der Einwirkung der lebenden Gewebe[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelbe, braunrote, teils zu Büscheln und Garben vereinigte Tafeln[8]), gelbe geschwungene Nadeln und Rhomboeder[5]). Winkel 63,9° und 115,2°, Kantenlänge 0,027 und 0,013 mm; rhombische Säulen, Büschel und Nadeln[7]). Ein dem Hämatoporphyrin und dem Bilirubin nahestehender Farbstoff.

Desoxyhämatoporphyrin.[9])

Mol.-Gewicht 582,3.

Zusammensetzung: 70,06% C, 6,58% H, 9,62% N, 13,74% O.

$$C_{34}H_{38}N_4O_5.$$

Bildung: Bei der Behandlung des Hämatoporphyrins mit Sn oder Zn als erstes Reduktionsprodukt.

Darstellung: Man löst 10 g Hämatoporphyrin in 500 ccm rauchender Salzsäure, erhitzt zum Sieden und trägt so lange unter häufigem Umschütteln Zinkgranalien ein, bis die violette Farbe in ein tiefes Gelbrot umschlägt. Man filtriert die heiße Lösung und dampft im Vakuum bis zur dickflüssigen Konsistenz, anfangs bei niedriger Temperatur, schließlich bei 70° ein. Man gießt den Rückstand unter Eiskühlung in 400 ccm Wasser und sammelt den entstandenen Niederschlag am Filter. Man löst diesen in Ammoniak, fällt aus der filtrierten Lösung mit verdünnter Salzsäure wieder aus und wäscht am Filter chlorfrei. Ausbeute 6,8 g.

---

1) F. Hoppe-Seyler, Medizinisch-chemische Untersuchungen. 1871. Heft 4. S. 532.
2) M. Nencki u. N. Sieber, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2267 [1884].
3) R. Virchow, Archiv f. pathol. Anat. **1**, 390 [1847].
4) E. Neumann, Archiv f. Heilk. **9**, 170 [1868].
5) W. Ebstein, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **23**, 115 [1878]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie 8, 228 [1879].
6) Fritz, Zeitschr. f. klin. Medizin **2**, 470 [1880]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **10**, 287 [1881].
7) Fr. Schulze, Archiv f. pathol. Anat. **61**, 130 [1874]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **4**, 472 [1875].
8) E. Neumann, Archiv f. pathol. Anat. **177**, 401 [1904]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 216 [1905].
9) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Körniges, amorphes, braunrotes Pulver. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren. Es wird von konz. Salzsäure oder Eisessig langsam in großen Mengen aufgenommen. Die Lösung in konz. Salzsäure ist hell gelbrot. Es ist, solange es eine lockere Struktur besitzt, in Chloroform und in abs. Alkohol wenig löslich.

Reduktionsprodukt $C_{34}H_{38}N_4O_5$.[1])

Mol.-Gewicht 582,3.
Zusammensetzung: 70,06% C, 6,58% H, 9,62% N, 13,74% O.
Bildung: Bei der Reduktion des Hämatoporphyrins in Eisessig mit Zinkstaub.
Darstellung: In die heiße Lösung des Hämatoporphyrins in Eisessig wird allmählich Zinkstaub eingetragen, das ausgeschiedene Reduktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und auf dem Filter chlorfrei gewaschen.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelblaues amorphes Pulver. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Hexahydrohämatoporphyrin.[2])

[Tetrahydrohämatoporphyrin, Urohämatin[3]).]

Vorkommen: Als Urohämatin im Harne bei Rheumatismus und Addisonkrankheit[3]).
Bildung: Bei der Reduktion des Hämatoporphyrins.
Darstellung: Man kocht die Lösung von 5 g Hämin in 1 l 90 proz. Alkohols 4 Stunden mit 100 ccm konz. Schwefelsäure und Zinn, filtriert und engt das Filtrat auf ein geringes Volumen ein. In 5—10 Stunden scheidet sich das Hexahydrohämatoporphyrin aus.

Man läßt auf die alkalische Lösung des Hämatoporphyrins 2 Tage lang 10 proz. Na-Amalgam einwirken und fällt das Produkt mit Salzsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus nicht gut ausgebildeten kugelförmigen Krystallen bestehendes homogenes Pulver. Unlöslich in Wasser, NH_3 und Alkalien, wenig löslich in verdünnten Säuren[2]), löslich in Amylalkohol[3]), leicht löslich in Alkohol[2]).

Absorptionsspektrum der sauren alkoholischen Lösung: 4 Streifen bei $\lambda = 595—587$, 576 bis 566, 557—541,5, 503—482,5 $\mu\mu$; der alkalischen, alkoholischen Lösung: 5 Streifen bei $\lambda = 654$ bis 640, 627—618, 582—563, 540—527, 509—488 $\mu\mu$ [3]).

Es bildet beim Kochen mit KOH ein dem Urobilin ähnliches, in Alkalien lösliches Produkt[2]).

Mesoporphyrin.

Mol.-Gewicht 566,3.
Zusammensetzung: 72,04% C, 6,76% H, 9,89% N, 11,30% O.

$C_{34}H_{38}O_4N_4$ [4]).

Vermutliche Konstitution[5]):

```
CH3—C—C—CH—C(OH)—C══C—C(OH)—CH—C—C—CH3
    ‖  |   \ O /     |   |     \ O /    ‖  ‖
   CH CH             |   |             CH CH
     \/              |   |               \/
     NH             CH2 CH2              NH
     NH              |   |               NH
     /\              |   |               /\
   CH CH             |   |             CH CH
    ‖  ‖             |   |              ‖  ‖
CH3—C—C— CH ═ CH —CH—CH—CH ═ CH—C—C—CH3
```

---

[1]) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].
[2]) M. Nencki u. N. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **18**, 401 [1884]; **20**, 325 [1886]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 2267 [1884]. Die hier angegebene Formel $C_{32}H_{38}N_4O_5$ läßt sich nicht mit der später festgestellten Formel des Hämatoporphyrins und den Namen Hexahydro- oder Tetrahydrohämatoporphyrin in Einklang bringen.
[3]) C. A. Mac Munn, Journ. of Physiol. **6**, 1 [1885].
[4]) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901]. — J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 54 [1902]; **43**, 11 [1904].
[5]) Fr. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 728 [1908].

Bildung: Bei der Reduktion von Hämin durch HJ und Phosphoniumjodid[1]). Bei der spontanen Oxydation an der Luft einer Leukoverbindung, welche aus Hämin in alkoholisch-essigsaurer Lösung durch Reduktion in Anwesenheit von HJ entsteht[2]).

Darstellung: Man erwärmt das Mesoporphyrinhydrat (s. dort) mit Alkohol[3]). Man löst 1 g Mesoporphyrinhydrat in 300—500 ccm 81—85 proz. Essigsäure. Das Mesoporphyrin scheidet sich auf Zusatz von 75—80 proz. Alkohol krystallinisch aus[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feinstes Krystallpulver. Nadeln des rhombischen Systems[1]). Die Krystalle aus Alkohol sind den Hämatoidinkrystallen Virchows gleich[3]). Leicht löslich in schwachen Laugen und Ammoniak; schwerer, und nur beim Erwärmen, in Mineralsäuren und Eisessig; wenig löslich in Aceton und Alkohol, kaum in Äther und Essigäther, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Toluol.

Die alkoholischen Lösungen zeigen dasselbe Spektrum wie die alkalische Lösung des salzsauren Mesoporphyrins. Absorptionsspektrum der aus dem Chlorhydrat bereiteten alkalischen Lösung: 8 Streifen bei λ = 633, 615, 583, 560, 535, 501, 463 $\mu\mu$ [4]).

Es bildet mit Basen und Säuren salzartige Verbindungen. Bei der Reduktion entsteht eine Leukoverbindung, welche sich an der Luft wieder färbt[2]). Durch Anlagerung von Eisen wird es in „hydrogenisiertes Hämin" übergeführt[5]). Beim langsamen Verdunsten der mit verdünnter Salpetersäure angesäuerten Lösung scheidet sich zuerst ein krystallinischer Körper (salpetersaures Salz?), später eine zweite rote, krystallinische Verbindung (Oxydationsprodukt?) aus[6]). Schmilzt bei 340° noch nicht.

Mesoporphyrinhydrat.

Bildung: Aus dem Chlorhydrat durch Alkali.

Darstellung: Man löst das Chlorhydrat in Alkali und fällt mit verdünnter Essigsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Voluminöser, amorpher, dunkelgefärbter Niederschlag. Es geht durch Erwärmen mit Alkohol leicht in Mesoporphyrin über[6]).

Mesoporphyrinchlorhydrat.

Mol.-Gewicht 639,3.

Zusammensetzung: 63,82% C, 6,31% H, 8,77% N, 11,09% Cl, 10,01% O.

$$C_{34}H_{38}O_4N_4 \cdot 2\,HCl.$$

Darstellung: Man löst 5 g Hämin oder Hämatoporphyrin in 15—20 ccm JH (Dichte 1,96) und 75 ccm Eisessig, erwärmt die Lösung 15 Minuten am Wasserbad, läßt auf 70° abkühlen, versetzt mit 6—10 ccm Wasser und allmählich mit 5—8 g PH_4J. Man gießt die hellgelbe Lösung in 2—3 l Wasser und neutralisiert mit NaOH bis zur schwach sauren Reaktion. Man erwärmt den hierbei ausgefallenen roten Niederschlag mit 1 l 0,7 proz. Salzsäure fast bis zum Sieden, setzt 30 ccm Salzsäure (Dichte 1,124) zu und filtriert. Das Mesoporphyrinchlorhydrat scheidet sich zum Teil schon in der Wärme aus. Nach der Abkühlung wird die Lösung mit weiteren 100 ccm Salzsäure (Dichte 1,19) versetzt und an kühlem Orte zur Krystallisation stehen gelassen. Ausbeute 40% des Hämins[7]). Umkrystallisierung aus verdünnter Salzsäure[8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sternförmig geordnete, wahrscheinlich rhombische, pleochromatische (dunkelbraun-braungelbe) Nadeln mit gerader Auslöschung bei gekreuzten Nikolen. Leicht löslich in starker Essigsäure, Alkohol und in Gemischen

---

1) J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 54 [1902].

2) J. Merunowicz u. J. Zaleski, Rozprawy akademji umiejętności [3] **6** B, 291 [1906]; Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1906**, 729; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 162 [1907].

3) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901]. — J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 54 [1902]; **43**, 11 [1904].

4) L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **118**, 80 [1907].

5) J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 11 [1904].

6) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901].

7) J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **37**, 54 [1902].

8) J. Merunowicz u. J. Zaleski, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. in Krakau **1907**, 633; Chem. Centralbl. **1908**, I, 1058.

von Alkohol und Essigsäure. In 100 ccm 6 proz. Salzsäure lösen sich 0,03 g[1]. Absorptionsspektrum der salzsauren Lösung: 5 Streifen bei $\lambda = 608, 589, 567, 546\ \mu\mu$[2].

Es wird durch Wasser zerlegt. Bei 100° wird Cl abgegeben.

Metallverbindungen des Mesoporphyrins.[1]

Ammoniumsalz.

Darstellung: 1 g salzsaures Mesoporphyrin wird in 200 ccm abs. Alkohol gelöst und die auf 50° erwärmte Lösung in eine warme Lösung von 5 g essigsaurem Ammonium hineinfiltriert und zur Krystallisation gestellt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Nadeln, dünne Stäbchen, zuweilen kurze monokline Rhomben. Verliert über H_2SO_4 anhaltend an Gewicht. Kaum löslich in Alkohol, Benzol, Toluol; wenig löslich in Chloroform, Äther, Essigäther, Aceton; leicht löslich in Eisessig.

Zinksalz.

Mol.-Gewicht 629,7.

Zusammensetzung: 64,79% C, 5,76% H, 8,90% N, 10,38% Zn, 10,17% O.

$$C_{34}H_{36}O_4N_4Zn.$$

Darstellung: Man versetzt eine warme Lösung von 3 g essigsaurem Zink in 400 ccm Eisessig und 1 l 96 proz. Alkohol mit einer ebenfalls vorgewärmten Lösung von 1,5 g salzsaurem Mesoporphyrin in 300 ccm Alkohol, filtriert in 3 Tagen von den ausgeschiedenen Krystallen ab, wäscht diese mit 96 proz., dann mit 80 proz. Alkohol und trocknet über H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallographisch unbestimmte Trychiten und Trychitenkugeln. Kaum löslich in Alkohol, Benzol, Toluol; wenig löslich in Chloroform, Äther, Essigäther, Aceton, Eisessig.

Kupfersalz.

Mol.-Gewicht 627,9.

Zusammensetzung: 64,98% C, 5,78% H, 8,92% N, 10,13% Cu, 10,19% O.

$$C_{34}H_{36}O_4N_4Cu.$$

Darstellung: Die auf 40° erwärmte Lösung von 2 g salzsaurem Mesoporphyrin in 200 ccm Eisessig und 200 ccm 85 proz. Alkohol wird mit der Lösung von 2 g essigsaurem Kupfer in 500 ccm Eisessig versetzt. Das Salz scheidet sich sofort aus und kann mit Alkohol gewaschen werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Krystallographisch unbestimmte hellrote Trychiten und Trychitenkugeln. Kaum löslich in Alkohol, Benzol, Toluol; wenig löslich in Chloroform, Äther, Essigäther, Aceton, Eisessig. Es wird durch 20 proz. und schwächere Alkalilaugen bei Zimmertemperatur zersetzt. Schmilzt bei 310° noch nicht.

K-, Na-, Ca-, Ba-, Mg-, Ag-Salze. Diese Verbindungen werden in analoger Weise dargestellt und zeigen dem Zn- und Cu-Salz ähnliche Eigenschaften. Das Ka- und Na-Salz sind in Eisessig leicht, das Silbersalz ist in Eisessig schwerer löslich.

Äther (Ester) des Mesoporphyrins.[1]

Methyläther.

Mol.-Gewicht 594,3.

Zusammensetzung: 72,69% C, 7,12% H, 9,43% N, 10,77% O; 5,05% CH_3.

$$C_{34}H_{36}O_4N_4(CH_3)_2.$$

Darstellung: Man löst 1 g Mesoporphyrin in 60—100 ccm Methylalkohol bei Gegenwart von 5—12% HCl, gießt das Reaktionsprodukt in überschüssiges 70—80° warmes Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser chlorfrei und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Häufig sternförmig gelagerte platte Nadeln des rhombischen Systems (Merunowicz) von der mittleren Größe 0,1 × 0,01 mm.

---

[1] J. Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chemie 37, 54 [1902].

[2] L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. 118, 112 [1907].

Auslöschungswinkel 42°. Leicht löslich in Äthyläther, Essigäther, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig. In 1 l Methylalkohol lösen sich bei Zimmertemperatur 0,04 g, heiß 0,2 g. Unlöslich in heißem konz. Ammoniak oder in heißer 20proz. Alkalilauge. In 9proz. Salzsäure unter Zersetzung löslich. — Es bildet mit Metallacetaten Metallverbindungen. Schmelzp. 213—214° (unkorr.)

Äthyläther.

Mol.-Gewicht 622,4.
Zusammensetzung: 73,26% C, 7,45% H, 9,00% N, 10,28% O; 9,33% C_2H_5.

$$C_{34}H_{36}O_4N_4(C_2H_5)_2.$$

Darstellung: Man löst 1 g Mesoporphyrin in 60—100 ccm Äthylalkohol bei Gegenwart von 5—12% HCl, gießt das Reaktionsprodukt in überschüssiges Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser chlorfrei und krystallisiert aus Äthylalkohol um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr dünne, violette, metallisch glänzende Plättchen, wahrscheinlich des monoklinischen Systems (Morozewicz) von der Größe 0,1 × 0,025 bis 1,0 × 0,2 mm. Leicht löslich in Äthyläther, Acetäther, Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig und heißem Alkohol. In 100 ccm 96proz. Alkohol lösen sich bei 10° 0,02 g. Schwer löslich in Essigsäure, Petroläther; unlöslich in Ammoniak und in heißen 20proz. Alkalilaugen. In 9proz. Salzsäure unter Zersetzung löslich, ebenso in 5proz. HNO_3. Der Farbstoff scheidet sich aus der salpetersauren Lösung in sehr kleinen Krystallen (salpetersaures Mesoporphyrin?) aus. Es setzt sich, in Essigsäure und Alkohol gelöst, mit Metallacetaten in krystallinische Metallverbindungen um. Schmelzp. 202—205°.

Derivate:

Kupfersalz.

Mol.-Gewicht 683,9.
Zusammensetzung: 66,67% C, 6,48% H, 8,20% Na, 9,29% Cu, 9,36% O; 8,49% C_2H_5.

$$C_{34}H_{34}O_4N_4Cu(C_2H_5)_2.$$

Darstellung: Wie die des Kupfersalzes des Mesoporphyrins.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Haarförmig gebogene, intensiv hellgefärbte Nadeln. In Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol viel leichter löslich als das entsprechende Salz des Mesoporphyrins. Unlöslich in 20proz. Kalilauge.

NH_4-, K-, Ca-, Mg-Salze.

Darstellung: Wie die der entsprechenden Salze des Mesoporphyrins.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Homogene Krystalle, etwas größer als die der entsprechenden Salze des Mesoporphyrins.

Leukoderivat des Mesoporphyrins.[1]

Bildung: Bei der Reduktion des Mesoporphyrins.

Darstellung: Man löst 1 g Mesoporphyrin in 100 ccm 50proz. Essigsäure und 70—75 ccm rauchender Salzsäure und reduziert mit 12—30 g Zn bis zur Entfärbung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es oxydiert sich an der Luft zu Mesoporphyrin.

Monochlorhämatoporphyrinchlorhydrat (?).[2]

Mol.-Gewicht 682,2 (?).
Zusammensetzung: 56,29% C, 5,32% H, 8,22% N, 20,79% Cl, 9,38% O (?).

$$C_{32}H_{34}N_4O_4Cl_2 \cdot 2\,HCl\ (?)\ ^{3)}.$$

Bildung: Bei der Oxydation des salzsauren Mesoporphyrins mit starker Salpetersäure oder H_2O_2 in salzsaurer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelgrüne, mikroskopische Nadeln, welche sich beim Stehen der mit HNO_3 oder H_2O_2 behandelten salzsauren Lösung ausscheiden.

---

1) J. Merunowicz u. J. Zaleski, Rozprawy akademji umiejętności [3] **6** A, 291 [1906]; Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1906**, 729; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 162 [1907].

2) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901].

3) Ursprünglich $C_{16}H_{17}N_2O_2Cl \cdot HCl$ angegeben.

Hämatopyrrolidinsäure.[1])

Mol.-Gewicht 292,2 oder 250,2.

Zusammensetzung: 69,80% C, 9,66% H, 9,59% N, 10,95% O oder 67,15% C, 8,86% H, 11,20% N, 12,79% O.

$$C_{17}H_{28}N_2O_2 \quad \text{oder} \quad C_{14}H_{22}N_2O_2.$$

Bildung: Aus Desoxyhämatoporphyrin bei der Reduktion mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung neben Hämopyrrol und Hämopyrrolcarbonsäure.

Darstellung: 20 g Hämatoporphyrin werden in 1 l konz. Salzsäure gelöst und in einer sehr geräumigen Porzellanschale unter starkem Rühren allmählich mit 210 g Zinkstaub, zum Schlusse (wenn das Schäumen aufhört) unter Erwärmen, versetzt. Man filtriert die farblos gewordene Flüssigkeit vom Zinkschlamm ab, fügt Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion, dann Natriumacetat zu, sammelt die ausgefällten Zinksalze auf der Nutsche und wäscht mit wenig kaltem Wasser. Man zerreibt die Zinkfällung mit Wasser zu einem feinen Brei, schüttelt mit mehr Wasser kräftig durch, filtriert und fügt zum Filtrate reichlich NaCl zu, worauf die Zinkverbindung der Hämatopyrrolidinsäure ausfällt. Durch die Behandlung der wässerigen Lösung dieses Salzes bei 70° mit H_2S kann eine schwach gelb gefärbte Lösung der freien Hämatopyrrolidinsäure gewonnen werden. Die freie Säure in reinem Zustande zu isolieren, ist noch nicht gelungen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Lösung hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen braunen Sirup, der bei Luftzutritt zu einem braunroten, festen Körper mit grünem Oberflächenschimmer erstarrt. Die Säure liefert bei der Aufspaltung ihres Pikrats oder Zinksalzes Methylcarboxäthylmaleinsäureimid (Küsters stickstoffhaltige Hämatinsäure) resp. Hämopyrrolcarbonsäure und „Hämopyrrolin“[2]).

Derivate: **Zinkverbindung.** Siehe bei der Darstellung der Hämatopyrrolidinsäure. Es läßt sich aus seiner wässerigen Lösung in Form von schneeweißen Flocken aussalzen.

Quecksilberverbindung. Es wird aus der wässerigen Lösung der Zinkverbindung durch $HgCl_2$-Zusatz ausgefällt.

Pikrat.

Mol.-Gewicht 1271,6 oder 479,2.

Zusammensetzung: 49,07% C, 5,15% H, 14,32% N, 31,46% O oder 50,08% C, 5,25% H, 14,62% N, 30,05% O.

$$(C_{17}H_{28}N_2O_2)_2(C_6H_3N_3O_7)_3 \quad \text{oder} \quad (C_{14}H_{22}N_2O_2)C_6H_3N_3O_7.$$

Darstellung: Man fällt die wässerige Lösung der Hämatopyrrolidinsäure zuerst mit wenig Pikrinsäure. Aus dem Filtrate dieser Vorfällung, welche die Verunreinigungen enthält, wird die Hauptmenge des Pikrats ausgefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Sehr voluminöse, hellgelbe Flocken. Verkohlt bei 125°, ohne bestimmt zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in mit Wasser gesättigtem Essigäther.

Hämopyrrol (Dimethyl-äthyl-pyrrol).

Mol.-Gewicht 123,11.

Zusammensetzung: 77,98% C, 10,64% H, 11,38% N.

$$C_8H_{13}N.$$

```
CH3 · C — C — CH2 · CH3 3)4)            CH3 · C — C — CH2 · CH3 3)4)
      ‖    ‖                                   ‖    ‖
CH3 · C    CH                 oder             CH   C · CH3
       \  /                                      \  /
        NH                                        NH
```

Bildung: Aus Hämin, Hämatin, Hämatoporphyrin, Mesoporphyrin[5]), Desoxyhämatoporphyrin[1]), aus den Reaktionsprodukten des Hämatins und des Hämins mit Phenylhydra-

[1]) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].
[2]) O. Piloty u. S. Merzbacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3253 [1909].
[3]) L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **56**, 319 [1908].
[4]) O. Piloty u. E. Quitmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4693 [1909].
[5]) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901].

zin[1]), aus Phyllocyanin resp. Phyllocyaninkupferacetat[2]), ferner aus Bilirubin[3]) bei der energischen Reduktion durch PH_4J [1])[2])[3])[4]) oder mit Zinnchlorür und Sn in salzsaurer Lösung[5]), neben einer Reihe von anderen Produkten[6]) (Hämopyrrolcarbonsäure, Hämatopyrrolidinsäure)[5]). Wahrscheinlich auch aus Methylpropylmaleinsäureimid bei der Reduktion mit Zinnpulver.

Darstellung: 50 g Hämatoporphyrin werden in 2,5 l rauchender Salzsäure aufgelöst, die Lösung wird mit 100 g Zinnchlorür am Wasserbade erwärmt und unter heftigem Rühren mit 250 g Stanniol im Laufe von $2^1/_2$ Stunden versetzt. Die hellgelb gewordene Lösung wird abfiltriert und im Vakuum bei 50—60° eingedampft, indem man durch die Capillare Wasserstoff nachsaugen läßt. Der dickflüssige Rückstand wird in eiskaltes Wasser gegossen, die Lösung vom zinnhaltigen flockigen Niederschlag abfiltriert, in einer Wasserstoffatmosphäre vom Zinn durch Elektrolyse befreit, im Vakuum von neuem bis zur dickflüssigen Konsistenz eingedampft, mit gepulverter Soda nahezu neutralisiert und mit einer konz. Sodalösung stark alkalisch gemacht. Aus der dabei sich ausscheidenden hellbraunen teigigen Masse wird das Hämopyrrol durch einen Dampfstrom abdestilliert, aus dem wässerigen Destillate mit Ammonsulfat ausgesalzen und durch 10—12 malige Extraktion mit Äther in diesen aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum stark eingeengt, dann durch einen Tropftrichter tropfenweise in einen Vakuumdestillierapparat gegeben und der Äther vollständig verjagt. Der dunkelbraune ölige Rückstand wird aus demselben Apparate bei 11 mm Hg-Druck in schwachem Wasserstoffstrom unter langsamer Steigerung der Temperatur bis etwa 104° abdestilliert. Ausbeute ca. 10% des Hämatoporphyrins[5]).

Reinigung: Man unterwirft das rohe Produkt der sorgfältigsten fraktionierten Destillation über BaO und befreit die aus der höchstsiedenden Fraktion sich ausscheidenden Krystalle von der öligen Mutterlauge durch Absaugen[7]).

Physiologische Eigenschaften: Das verfütterte (unreine) Hämopyrrol (nicht ungiftig) wandelt sich im Organismus zu Urobilin um. Ein Zusammenhang des Hämopyrrols mit der chromogenen Gruppe der Eiweißkörper wird angenommen[4]). Physiologische Versuche mit dem reinen Hämopyrrol sind noch nicht beschrieben.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Flache Tafeln von quadratischem Habitus[5]). In geschmolzenem Zustande schwach fluorescierendes farbloses Öl. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, schwer löslich in Alkali, sehr schwer löslich in Wasser. Es mischt sich mit fast allen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis. Es wird in nicht völlig reinem Zustande an der Luft sehr bald dunkelbraunrot, die ätherische Lösung läßt einen braunen, sirupförmigen, nicht einheitlichen Körper fallen. Durch salpetrige Säure entstehen Methyläthylmaleinsäureimid und sein Oxim[7]). Schmelzp. 39°[5]).

Das rohe Produkt enthält ein basisches Öl, das ein schön krystallisierendes Pikrat (Schmelzp. 143—145°) liefert. Es wird für das Pyrrolin des Hämopyrrols gehalten[7]).

Das rohe, nach Nencki und Zaleski[4]) dargestellte Hämopyrrol liefert 4 verschiedene Azofarbstoffe[8]).

Derivate:

Pikrat.[4])[5])

Mol.-Gewicht 352,2.

Zusammensetzung: 47,70% C, 4,58% H, 15,91% N, 31,81% O.

$$C_{14}H_{16}N_4O_7 = C_8H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3.$$

Darstellung: Eine konzentrierte, ätherische Lösung von Hämopyrrol wird mit so viel Pikrinsäure (in wasserhaltigem Äther) versetzt, bis eine anfänglich auftretende Trübung wieder

---

[1]) O. von Fürth, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **351**, 1 [1907].

[2]) M. Nencki u. L. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 1687 [1901].

[3]) W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Amer. Chem. Journ. **33**, 215 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1253.

[4]) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901].

[5]) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].

[6]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **346**, 1 [1906].

[7]) O. Piloty u. E. Quitman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4693 [1909].

[8]) H. Goldmann u. L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 415 [1904]. — H. Goldmann, G. Hetper u. L. Marchlewski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1905**; Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 176 [1905]. — L. Marchlewski u. J. Retinger, Biochem. Zeitschr. **10**, 437 [1908].

verschwindet. Beim Abkühlen im Eis scheidet sich das Pikrat krystallinisch aus. Umkrystallisierung aus Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbe Tafeln und Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser und Benzol, fast unlöslich in Äther. Das aus Benzol umkrystallisierte Präparat enthält $^1/_3$ Mol. Krystallbenzol. Schmelzp. 108°; verpufft bei 125°.

Quecksilberchlorid-Quecksilberdoppelsalz.

Mol.-Gewicht 1527.

Zusammensetzung: 12,56% C, 1,58% H, 1,83% N, 65,45% Hg, 18,57% Cl.

$(C_8H_{12}N)_2Hg(HgCl_2)_4$ [1]).

Darstellung: Man behandelt die wässerige Lösung des Hämopyrrols mit $HgCl_2$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorpher, weißer Niederschlag. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. In wässeriger Salzsäure mit Hinterlassung eines braunen, amorphen Rückstandes löslich. Sintert bei 70°, zersetzt sich bei 90°.

Kaliumverbindung. [2])

Mol.-Gewicht 161,21.

Zusammensetzung: 59,55% C, 7,51% H, 8,69% N, 24,20% K.

$C_8H_{12}NK$.

Bildung: Bei der Behandlung des siedenden Hämopyrrols oder seiner Toluollösung mit metallischem K; sehr allmählich.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, krystallinisches Pulver. Verkohlt an der Luft sofort unter Verpuffung.

Acetylverbindungen. [2])

Bildung und Darstellung: Wie die der Acetylverbindungen des Pyrrols nach Ciamician und Dennstedt [3]).

Hämopyrroldisazodibenzol. [4])

Zusammensetzung: 72,46% C, 6,39% H, 21,15% N.

$C_{20}H_{21}N_5 = C_8H_{11}N(C_6H_5 \cdot N_2)_2$.

Bildung: Aus Hämopyrrol, durch Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Salzsäure, als Chlorhydrat.

Darstellung: Man behandelt das Chlorhydrat mit Alkalien und krystallisiert das Produkt aus verdünntem Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Im reflektierten Lichte blutrote, im durchgehenden Lichte undurchsichtige, kurze, an einem Ende meistens schräg (124° bzw. 56°) abgeschnittene Säulen des mono- oder triklinischen Systems. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung hat die Farbe des Oxyhämoglobins. Absorptionsspektrum der ätherischen Lösung (Konzentration 0,00003 g in 1 ccm): Endabsorption bis $\lambda = 733\ \mu\mu$ und von $\lambda = 405\ \mu\mu$, Streifen bei $\lambda = 557$—530,5 und $\lambda = 519$ bis 495 $\mu\mu$. Bei der Behandlung der wässerig-alkoholischen Lösung mit Metallacetaten entstehen in Äther leicht lösliche komplexe Metallverbindungen.

Kupferacetatsalz. Blau. Absorptionsspektrum der ätherischen Lösung bei der Konzentration 0,000091 g in 1 ccm: Endabsorption bis $\lambda = 689$, Streifen bei $\lambda = 650,5$—522,5 und 587 bis 582 $\mu\mu$.

---

[1]) M. Nencki u. J. Zaleski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **34**, 997 [1901].

[2]) O. Piloty u. E. Quitman, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4693 [1909].

[3]) G. L. Ciamician u. N. Dennstedt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2349 [1883].

[4]) H. Goldmann, G. Hetper u. L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 176 [1905]. — L. Marchlewski u. J. Retinger, Biochem. Zeitschr. **10**, 437 [1908].

Uranacetatsalz. Blau. Absorptionsspektrum: Endabsorption bis $\lambda = 689\ \mu\mu$, Streifen bei $\lambda = 650{,}5$—522 bei einer Konzentration von 0,00014 g in 1 ccm.

Zinkacetatsalz. Absorptionsspektrum: Streifen bei $\lambda = 607$—577 und 563—$538\ \mu\mu$.

Hämopyrroldisazodibenzolhydrochlorid.[1])

Mol.-Gewicht 367,7.

Zusammensetzung: 65,27% C, 6,03% H, 19,06% N, 9,64% Cl.

$$C_8H_{11}N(C_6H_5 \cdot N_2)_2HCl.$$

Darstellung: Man nimmt das frische, rohe Hämopyrrol (Nencki und Zaleski) in Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung mit einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid + 1 Mol. HCl. Aus der violettbraunen ätherischen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat krystallinisch aus. Umkrystallisierung aus siedendem Alkohol oder aus einem Gemisch von Alkohol und Äther[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rotbraune, metallisch glänzende, im durchfallenden Lichte braune, zerbrochene, teils schräg zugespitzte Nadeln des mono- oder triklinischen Systems. Auslöschungswinkel 10°. Polarisationsfarbe blutrot. In Alkohol mit rötlich violetter, in Eisessig mit lebhaft blauer Farbe löslich. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform. Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung: 1 Streifen, dem des Thalliums entsprechend. Es wird durch Alkalien in den freien Farbstoff und Alkalichlorid zerlegt. Schmelzp. 233°.

Zweiter Azofarbstoff von Marchlewski und Retinger.[2])

Mol.-Gewicht 405,3 (?)

Zusammensetzung: 68,10% C, 6,72% H, 17,29% N, 7,89% O (?).

$$C_{23}H_{27}N_5O_2\ (?).$$

Bildung: Bei der Darstellung des Hämopyrroldisazodibenzolhydrochlorids als zweites krystallinisches Produkt.

Darstellung: Das Rohprodukt wird mit wenig Alkohol ausgekocht, in heißem Chloroform gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich der Farbstoff krystallinisch aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rubinrote, hervorragend pleochromatische, längliche, flache Säulen, teils gerade abgeschnitten, teils mit Schwalbenschwanzbegrenzung. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther. In Chloroform mit blauvioletter Farbe löslich. Absorptionsspektrum der chloroformigen Lösung (Konzentration 0,000103 : 1 ccm): Endabsorption bis $\lambda = 622\ \mu\mu$, Streifen bei $\lambda = 571{,}5$—556 und $531{,}5$—$511{,}0\ \mu\mu$. (Konzentration 0,0000464 g in 1 ccm): Endabsorption bis $\lambda = 650\ \mu\mu$, Streifen bei $\lambda = 563{,}5$ bis $559{,}0$ und 524—$516{,}5\ \mu\mu$[3]).

Derivate:

Komplexe Metallsalze.[2])

Darstellung: Man versetzt die chloroform-alkoholische Lösung des Farbstoffes mit der alkoholischen Lösung des betreffenden Metallsalzes, erwärmt auf dem Wasserbad, verdampft das Lösungsmittel und nimmt den Rückstand in Äther auf.

Kupferacetatsalz. Absorptionsspektrum der ätherischen Lösung: Endabsorption bis $\lambda = 698\ \mu\mu$ und von $525\ \mu\mu$, Streifen I bei $\lambda = 605$—$572{,}5\ \mu\mu$ (Konzentration 0,0001379 g Farbstoff in 1 ccm) resp. Streifen II bei $\lambda = 496$—$475{,}5\ \mu\mu$ (Konzentration 0,0000406 g Farbstoff in 1 ccm). Streifen II wird erst bei einer starken Verdünnung sichtbar, bei welcher Streifen I bereits verschwindet.

Uranacetatsalz. Absorptionsspektrum der ätherischen Lösung: Streifen I bei $\lambda = 606{,}5$ bis 571, resp. 588—$580\ \mu\mu$, je nach der Konzentration. Streifen II bei $\lambda = 491$—$476\ \mu\mu$ erst bei starker Verdünnung, als Streifen I bereits verschwindet, sichtbar.

---

1) H. Goldmann u. L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 415 [1904]. — H. Goldmann, G. Hetper u. L. Marchlewski, Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1905** (Mai); Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 176 [1905].

2) L. Marchlewski u. J. Retinger, Biochem. Zeitschr. **10**, 437 [1908].

3) L. Marchlewski u. J. Retinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 151 [1907].

Dritter Azofarbstoff von Marchlewski und Retinger.[1])

Bildung: Bei der Darstellung des Hämopyrroldisazodibenzolhydrochlorids als Nebenprodukt in sehr geringer Menge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Chlorhydrat krystallisiert in schönen grünen Nadeln; sehr wenig löslich in Äther. Der freie Farbstoff bildet sich aus dem Chlorhydrat durch Alkalien. Leicht löslich in organischen Solvenzien. Absorptionsspektrum der ätherischen Lösung: Streifen bei $\lambda = 601-573$ und $560-536\,\mu\mu$. Schmilzt bei 300° noch nicht.

Vierter Azofarbstoff von Marchlewski und Retinger.[1])

Zusammensetzung: 65,59% C, 6,69% H, 14,82% N, 9,10% Cl (gefunden).

Bildung: Bei der Darstellung des Hämopyrroldisazodibenzolchlorhydrats als Nebenprodukt.

Darstellung: Man behandelt den chloroformigen Auszug des rohen Hämopyrroldisazodibenzolchlorhydrats mit Petroläther und krystallisiert den flockigen Niederschlag aus heißem Alkohol zweimal um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelrotbraune, spitze, schmale Säulen. Absorptionsspektrum der ätherischen Lösung: Endabsorption bis $\lambda = 737\,\mu\mu$, Streifen bei $\lambda = 553-471\,\mu\mu$ (Konzentration 0,000073 g in 1 ccm resp. bei $\lambda = 547-539$ und 519 bis $496\,\mu\mu$ (Konzentration 0,000022 in 1 ccm). Schmelzp. 185—186°.

Derivate: Komplexe Metallsalze. Kupferacetatsalz: blauviolett. Uranacetatsalz: blau. Absorptionsspektrum der verdünnten ätherischen Lösung: Streifen bei $\lambda = 611$ bis $593{,}5\,\mu\mu$ und $\lambda = 586{,}5-578{,}5\,\mu\mu$.

Körper $C_{28}H_{32}N_6 \cdot HCl$.[2])

Mol.-Gewicht 488,8.

Zusammensetzung: 68,74% C, 6,81% H, 17,20% N, 7,25% Cl.

$$(C_6H_5 \cdot N_2—C_8H_{11}N—C_8H_{11}N—N_2 \cdot C_6H_5)HCl.$$

Bildung: Bei der Darstellung des Hämopyrroldisazodibenzolhydrochlorids, als zuerst sich ausscheidendes Nebenprodukt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prächtig rubinrote Krystalle des rhombischen Systems (aus Chloroform, unter Zusatz von Alkohol). Auf Zusatz von Natriumacetat zur alkoholischen Lösung schlägt die blaue Farbe in die rotviolette um, wahrscheinlich infolge der Bildung des sehr unbeständigen freien Farbstoffes. Schmelzp. 268°.

Hämopyrroldisazoditoluol.

Mol.-Gewicht 359,2.

Zusammensetzung: 73,49% C, 7,01% H, 19,50% N.

$$C_{22}H_{25}N_5.$$

Darstellung: Man behandelt das Chlorhydrat mit Alkali.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in organischen Solvenzien. Absorptionsspektrum, wie die der entsprechenden Benzolverbindung.

Derivate:

Chlorhydrat.

Mol.-Gewicht 395,7.

Zusammensetzung: 66,72% C, 6,62% H, 17,71% N, 8,96% Cl.

$$C_{22}H_{26}N_5Cl.$$

Darstellung: Wie die der entsprechenden Benzolverbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelbraune, glänzende Nadeln. Die Lösungen sind etwas blauer als die des Benzolderivats. Schmelzp. 254°.

---

[1]) L. Marchlewski u. J. Retinger, Biochem. Zeitschr. **10**, 437 [1908]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 151 [1907].

[2]) L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 276 [1909].

Methyläthylmaleinsäureimid.

Mol.-Gewicht 139,1.
Zusammensetzung: 60,40% C, 6,52% H, 10,07% N, 23,01% O.

$C_7H_9NO_2$.

$$CH_3-C=C-C_2H_5$$
$$CO\quad CO$$
$$NH$$

Bildung: Bei der Oxydation des Hämopyrrols[1]). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hämopyrrol neben dem Oxim dieses Körpers[2]). Aus dem Imid der dreibasischen Hämatinsäure durch CO_2-Abspaltung[3]).

Darstellung: Man behandelt das in verdünnter Schwefelsäure gelöste Hämopyrrol mit Natriumnitrit in der Kälte, filtriert die Lösung vom entstandenen Niederschlag ab und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und wieder ausgeäthert. Der gelbliche Sirup, welchen der Äther jetzt beim Verdampfen zurückläßt, erstarrt bald krystallinisch. Die Substanz kann aus Ligroin umkrystallisiert werden[2]). — Synthetisch aus Methyläthylmaleinsäureanhydrid durch Erwärmen mit alkoholischem NH_3 in zugeschmolzenem Rohre auf 130°[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weingelbe, zu Bündeln vereinigte Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser[4]). Schmelzp. 67—68°[1]).

Oxim des Methyläthylmaleinsäureimid.[2])

Mol.-Gewicht 139,1.
Zusammensetzung: 54,51% C, 6,54% H, 18,18% N, 20,77% O.

$C_7H_{10}N_2O_2$.

Darstellung: 1,5 g Hämopyrrol werden in etwa 40 ccm 20 proz. Schwefelsäure gelöst und dann in der Kälte eine konz. wässerige Lösung von Natriumnitrit hinzugefügt. Der gebildete Niederschlag wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast farblose, prismatische Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Schmelzp. 201°.

Hämopyrrolcarbonsäure (Dimethyl-pyrryl-propionsäure).[2])

Mol.-Gewicht 167,11.
Zusammensetzung: 64,63% C, 7,84% H, 8,38% N, 19,15% O.

$C_9H_{13}NO_2$.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C-C-CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ CH_3\cdot C\quad CH \\ \quad NH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3\cdot C-C-CH_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ CH\quad C\cdot CH_3 \\ \quad NH \end{array}$$ [5])

Bildung: Bei der Reduktion des in rauchender Salzsäure gelösten Hämatoporphyrins resp. Desoxyhämatoporphyrins mit Sn, neben Hämopyrrol und Hämatopyrrolidinsäure. Aus der letzteren bei ihrer Aufspaltung durch Verschmelzen mit KOH[6]).

Darstellung: Man verfährt wie bei der Darstellung des Hämopyrrols. Der Rückstand nach dem Abtreiben dieses letzteren wird heiß filtriert, das Filtrat sofort mit Eis abgekühlt und mit 200 ccm abs. Äther überschichtet. Unter lebhaftem Umrühren fügt man dann so

---

[1]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **40**, 2017 [1907].
[2]) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].
[3]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 174 [1901].
[4]) W. Küster, nach Versuchen von K. Haas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 18 [1905].
[5]) O. Piloty u. E. Quitmann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 4693 [1909].
[6]) O. Piloty u. S. Merzbacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3253 [1909].

lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die wässerige Schicht gerade beginnt, saure Reaktion anzunehmen, was sich durch eine vorübergehende Rotfärbung und Aufhören der Fällung kundgibt. Man hebt die ätherische Schichte ab und extrahiert die wässerige Lösung noch etwa 6 mal mit Äther. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden auf etwa 100 ccm eingeengt und 3 mal mit je 50 ccm 10 proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die Schwefelsäure der Lösung wird mit titrierter Natronlauge neutralisiert und die nun freie Carbonsäure in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet. eingedampft, der Rückstand in wenig abs. Äther aufgenommen und mit Petroläther bis zum nahezu vollständigen Verschwinden der braunen Farbe versetzt. Man versetzt das von den ausgeschiedenen braunen Flocken getrennte Filtrat mit weiteren Mengen Petroläther, bis nichts mehr ausgeschieden wird und läßt das Lösungsmittel im leeren evakuierten Exsiccator verdampfen. Die Hämopyrrolcarbonsäure scheidet sich in Form eines rasch krystallisierenden Öles aus. Ausbeute ca. 20% des Hämatoporphyrins. Umkrystallisierung aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle oder aus Benzol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, büschelartig vereinigte Nadeln. Mäßig leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzol und Äther, leicht in Alkalien und Säuren. Außerordentlich empfindlich gegen Luftsauerstoff; alle Lösungen färben sich an der Luft schnell dunkelrot. Sie löst sich in Bicarbonatlösungen unter Kohlensäureentwicklung. Sie wird durch Salzsäure und Zinnchlorür nicht verändert. Durch salpetrige Säure entsteht das Oxim der Küsterschen Hämatinsäure $C_8H_9NO_4$ in Ausbeute von ca. 50% der Hämopyrrolcarbonsäure neben freier Hämatinsäure (25% der Hämopyrrolcarbonsäure).

Derivate:

Schwermetallsalze.

Bildung: Beim Zusatz von Schwermetallsalzen zu der mit Ammoniak neutralisierten wässerigen Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphe, meistens farblose Niederschläge.

Das Bleisalz wird allmählich krystallinisch, der Kupferniederschlag ist grasgrün und wird allmählich farblos. Die durch Mercuronitrat gebildete Quecksilberverbindung schließt metallisches Hg ein.

Pikrat.

Mol.-Gewicht 396,2.

Zusammensetzung: 45,43% C, 4,07% H, 14,15% N, 36,35% O.

$$C_{15}H_{16}N_4O_9.$$

Darstellung: Eine ätherische Lösung von Hämopyrrolcarbonsäure wird mit einer wässerig-ätherischen Lösung von Pikrinsäure gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelbe, prismatische Blättchen. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei der Erwärmung wenig über dem Schmelzpunkt. Sintert bei 140°. Schmelzp. 148°.

Methyläther.

Mol.-Gewicht 181,1.

Zusammensetzung: 66,25% C, 8,39% H, 7,73% N, 17,67% O.

$$C_{10}H_{15}NO_2.$$

Bildung: Bei der Einwirkung der berechneten Menge Dimethylsulfat auf die Pyrrolidincarbonsäure unter Zusatz der berechneten Menge Natronlauge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feine, lange Nadeln (aus Wasser). Sehr empfindlich gegen den Luftsauerstoff. Schmelzp. 56°.

Braunes Oxydationsprodukt $C_{18}H_{24}N_2O_4$ (?).[1]

Mol.-Gewicht 332,2 (?).

Zusammensetzung: 65,02% C, 7,27% H, 8,44% N, 19,27% O (?).

Darstellung: Man leitet durch eine ätherische Lösung von Hämopyrrolcarbonsäure trockene Luft, bis nichts mehr ausfällt.

---

[1]) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Braunrotes, wenig hygroskopisches, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Die braunrote alkoholische Lösung wird an der Luft bald blattgrün.

Violettes Oxydationsprodukt $C_{18}H_{22}N_2O_4$ (?).[1]

Mol.-Gewicht 330,2 (?).

Zusammensetzung: 65,41% C, 6,72% H, 8,48% N, 19,38% O (?).

Bildung: Beim mehrmonatlichen Stehen einer ätherischen Lösung von Hämopyrrolcarbonsäure an der Luft neben einem methylalkohol-unlöslichen violetten und einem methylalkohol-löslichen grünen Farbstoff.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Violetter Farbstoff. Leicht löslich in Methylalkohol und läßt sich aus diesem mit Äther ausfällen.

„Hp-Pyrrol".[2]

Ein Gemisch, wahrscheinlich von einem Isomeren des Hämopyrrols und einem niederen Homologen desselben, welches sich beim Verschmelzen des Hämatoporphyrins mit KOH neben einer der Hämopyrrolcarbonsäure ähnlichen, jedoch mit dieser nicht identischen Säure bildet.

„Hämopyrrolin".[2]

Ein Gemisch von drei Substanzen, und zwar von einem nach Piperidin riechenden Öl, einem hydrierten Hämopyrrol (?) $C_8H_{15}N$ (?) und einem niederen Homologen des Hämopyrrols (?) $C_7H_{11}N$ (?), welches sich bei der Aufspaltung der Hämatopyrrolidinsäure durch Verschmelzen mit KOH bildet. Die Bestandteile konnten noch nicht isoliert werden.

Hämatinsäuren.

Bei der Oxydation des Hämatins, Hämins, Hämatoporphyrins, Mesoporphyrins, Phylloporphyrins und der Gallenfarbstoffe entstehende Derivate — Imid und Anhydrid — der nicht existenzfähigen „dreibasischen Hämatinsäure" (Carboxäthylmethylmaleinsäure, γ-penten-α-γ-δ-tricarbonsäure)[3].

$$C_8H_{10}O_6 = \begin{array}{r} CH_3 \cdot C-COOH \\ \| \\ COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C-COOH \end{array}$$

Imid der dreibasischen Hämatinsäure.

(Carboxäthylmethylmaleinsäureimid, zweibasische Hämatinsäure [irrtümlich], stickstoffhaltige Hämatinsäure.)

Mol.-Gewicht 183,08.

Zusammensetzung: 52,45% C, 4,92% H, 7,65% N, 34,96% O.

$C_8H_9NO_4$[4].

$$\begin{array}{r} CH_3 \cdot C-CO \\ \| \\ COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C-CO \end{array} \!\!>NH$$ [5].

Bildung: Aus Hämatin (neben CO_2, NH_3 und Bernsteinsäure)[6], Hämatoporphyrin[7], Phylloporphyrin[8][9], Biliprasin[10] bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, mit Bromlauge in salpetersaurer Lösung, mit Ferricyankali oder Calciumpermanganat in stark alkalischer Lösung (in geringen Mengen), oder mit H_2O_2. Aus Bilirubin bei der Oxy-

[1] O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].
[2] O. Piloty u. S. Merzbacher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 3253 [1909].
[3] W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **346**, 1 [1906].
[4] W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 677 [1899].
[5] W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 174 [1901]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2948 [1902].
[6] W. Küster, Habilitationsschrift. Tübingen 1896; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 821 [1896]; **30**, 105 [1897]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 1 [1897].
[7] W. Küster u. M. Kölle, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 34 [1897].
[8] L. Marchlewski, Rozprawy akademji umiejętności (Krakau) [3] **2** A, 1—6; Journ. f. prakt. Chemie **65**, 161 [1902].
[9] W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **345**, 1 [1906].
[10] W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1268 [1902].

dation einer Lösung in Alkalicarbonat an der Luft[1]) oder durch Na_2O_2 bei 40° in alkalischer Lösung. Aus Hämin durch H_2O_2 (neben CO_2 und Oxalsäure)[2]). Es soll bei der Oxydation dem Anhydrid gegenüber das primäre Produkt darstellen[3]). Aus dem Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure durch Erhitzen desselben im zugeschmolzenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak auf 110°[4]).

Darstellung: Hämatin (Hämatoporphyrin oder Dehydrochloridhämin) wird im 60fachen Gewicht kalten Eisessigs gelöst und mit 21 Atomen Sauerstoff entsprechender Menge Natriumbichromat (12,5 g auf 5 g Hämatin) versetzt. Man entfernt den Eisessig sofort durch Abdestillieren im Vakuum, macht die gebundene Essigsäure durch die berechnete Menge Schwefelsäure frei und verjagt auch diese. Der Rückstand wird in heißem Wasser aufgenommen, filtriert und mit Äther extrahiert. Der Äther wird verdampft, das zurückbleibende rohe Gemisch der „Hämatinsäuren" in Natriumcarbonatlösung gelöst, mit Äther extrahiert und angesäuert. Man nimmt die „Hämatinsäuren" durch Schütteln der sauren Lösung mit Äther in diesem auf, verdampft die Lösung, löst den Rückstand in Wasser, extrahiert die wässerige Lösung mit Äther und dampft den Auszug ein. Der aus dem Imid und Anhydrid der „dreibasischen Hämatinsäure" bestehende Rückstand wird in der Kälte mit $CaCO_3$ behandelt, filtriert und mit Äther ausgezogen. Aus der wässerigen Lösung fällt beim Erwärmen das Kalksalz des Anhydrids aus. Durch Wiederholung des Verfahrens wird noch eine weitere gleiche Fällung gewonnen. Man verdampft die Mutterlauge im Vakuum und krystallisiert den aus dem Kalksalz des gewünschten Imids bestehenden Rückstand aus heißem Wasser um. Aus dem Kalksalz wird die freie Säure regeneriert. Ausbeute (roh) 70% des Hämatins[5]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, strahlig geordnete Nadeln und Rosetten (aus Wasser). Zentimeterlange schwach gelbliche Krystalle (aus Äther bei langsamer Verdunstung). Krystallsystem: Monoklin, holoedrisch $a : b : c = 0{,}5808 : 1 : 0{,}7138$, $\beta = 87° 44{,}0'$. Beobachtete Formen $a = (100) \infty P \acute{\infty}$; $b = (010) \infty P \grave{\infty}$; $n = (130) \infty P \breve{3}$; $o = (111) P$. Genaue krystallographische Beschreibung von Wülfling[6]). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Phenol, Essigester, schwer löslich in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff[6])[7]). Bei Zimmertemperatur lösen 100 T. Wasser ca. 4, 100 T. Äther ca. 6 T. Imid[8]). Es läßt sich aus Essigäther umkrystallisieren[6]).

Die wässerigen Lösungen sind optisch inaktiv. Elektrische Leitfähigkeit bei 25° in wässeriger Lösung $k = 0{,}00366$[6]).

Das Imid läßt sich in alkalischer Lösung nicht reduzieren, bei der Reduktion in saurer Lösung entsteht überwiegend die maleinoide Form der Methyl-äthylbernsteinsäure[8])[9]). Es wird beim Kochen mit NaOH, Barytwasser, Na_2CO_3, $Mg(OH)_2$, NH_3, 50 proz. Schwefelsäure, beim Erhitzen mit HBr auf 130°, in geringem Grade auch beim Behandeln mit $CaCO_3$ zu $C_8H_8O_5$ verseift[6])[8])[9]). Beim Erhitzen mit ammoniakalischem Alkohol wird CO_2 abgespalten und das Imid $C_7H_9NO_2$ gebildet[6]). Schmelzp. 113,5—114,5°[10]).

Derivate:

Salze des Imids der dreibasischen Hämatinsäure.

Kaliumsalz.[11])

Mol.-Gewicht 221,17.

Zusammensetzung: 43,40% C, 3,65% H, 6,33% N, 17,68% K, 28,94% O.

$$C_8H_8KO_4N.$$

[1]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 63 [1909].
[2]) J. A. Gardener u. G. A. Buckmaster, Journ. of Physiol. **35**; Proc. Phys. Soc. S. **XXXII** [1907].
[3]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 677 [1899]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 185 [1900].
[4]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3021 [1900].
[5]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 391 [1905]. — K. Haas, Inaug.-Diss. Tübingen 1905.
[6]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 174 [1901].
[7]) W. Küster, Habilitationsschrift. Tübingen 1896.
[8]) W. Küster u. M. Kölle, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 34 [1899].
[9]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3023ff. [1900].
[10]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 189 [1901].
[11]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 513 [1908].

Darstellung: Das Imid wird in alkoholischer Lösung mit 2 Molekülen KOH versetzt, der Niederschlag mit abs. Alkohol gewaschen und aus heißem 90 proz. Alkohol umkrystallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelbliche Nadeln. Zersetzungsp. 212°.

Ammoniumsalz.[1]

Mol.-Gewicht 200,12.

Zusammensetzung: 47,97% C, 6,05% H, 14,00% N, 31,98% O.

$C_8H_9NO_4 \cdot NH_3$.

Darstellung: Man leitet in die ätherische Lösung des Imids trocknes NH_3, wäscht die ausgefällte klebende Masse mit wasserfreiem Äther, krystallisiert aus Wasser und trocknet im Vakuum über H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Baumförmige Krystalle (aus Wasser), zu großen Drusen vereinigte Nadeln (beim Abkühlen einer mit ammoniakalischem Alkohol neutralisierten alkoholischen Lösung des Imids). Beim Kochen mit Wasser werden 2 Atome N abgegeben und das Anhydrid $C_8H_8O_5$ gebildet. Schmilzt bei 170° unter Gasentwicklung.

Kalksalz.[1]

Mol.-Gewicht 422,3.

Zusammensetzung: 45,46% C, 3,82% H, 6,64% N, 9,51% Ca, 30,31% O, 4,27% H_2O.

$(C_8H_8NO_4)_2Ca + H_2O$.

Darstellung: Man läßt die wässerige Lösung des Imids mit $CaCO_3$ stehen, entfernt die Reste der freien Säure mit Äther, dunstet die Lösung im Vakuum ein und läßt erkalten. Das ausgeschiedene Salz läßt sich aus der 4fachen Menge Wasser umkrystallisieren.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nadeln und Drusen. Leicht löslich in Wasser; fällt beim Erhitzen der Lösung, im Gegensatz zu dem Kalksalz des Anhydrids, nicht aus.

Silbersalz 1.[2]

Mol.-Gewicht 289,95.

Zusammensetzung: 33,11% C, 2,78% H, 4,83% N, 37,21% Ag, 22,08% O.

$C_8H_8AgO_4N$.

Darstellung: Man schüttelt die wässerige Lösung des Imids mit frisch gefälltem reinen Silberoxyd, erwärmt zuletzt und filtriert rasch. In der Kälte scheidet sich das Salz — reichlich auf Ätherzusatz — aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Nadeln.

Silbersalz 2.[3]

Mol.-Gewicht 396,83.

Zusammensetzung: 24,19% C, 1,78% H, 3,53% N, 54,37% Ag, 16,13% O.

$C_8H_7NO_4Ag_2$.

$$C_5H_7 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} \!\!> N \cdot Ag \quad \\ \quad COOAg$$

Darstellung: Man versetzt die mit NH_3 neutralisierte absolut-alkoholische Lösung des Imids mit der berechneten Menge einer weingeistigen Silbernitratlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißer, amorpher Niederschlag. Löslich in Alkohol und Wasser.

---

[1]) W. Küster u. M. Kölle, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 36 [1899]. — W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 190ff. [1901].

[2]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 192 [1901].

[3]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 512 [1908]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 193 [1901].

Silbersalz 3.[1])

Mol.-Gewicht 414,84.

Zusammensetzung: 23,14% C, 2,19% H, 3,38% N, 52,01% Ag, 19,28% O.

$C_8H_9Ag_2O_5N$.

$$C_5H_7\begin{cases}CONH_2\\COOAg\\COOAg\end{cases}$$

Darstellung: Man neutralisiert die Lösung von 1 g $C_8H_9O_4N$ in 100 ccm Alkohol mit Ammoniak, versetzt die Lösung mit der Hälfte einer Lösung von 2,5 g Silbernitrat, neutralisiert mit NH_3 und setzt auch die zweite Hälfte der Silbernitratlösung zu. Das abgeschiedene Silbersalz wird durch Dekantieren mit abs. Alkohol nitratfrei gewaschen und im Vakuum später bei 105° getrocknet. Ausbeute 2,1 g.

Bleisalz.[2])

Zusammensetzung: 65,1% Pb (gefunden).

Darstellung: Die wässerige Lösung des Imids wird mit Bleiessig bis zur Lösung des anfangs ausgeschiedenen Niederschlages versetzt und dann in viel ausgekochtes Wasser eingetragen.

Cadmiumsalz.[3])

Mol.-Gewicht 476,5.

Zusammensetzung: 40,29% C, 3,38% H, 5,88% N, 23,59% Cd, 26,86% O.

$(C_8H_8NO_4)_2Cd$.

Darstellung: Man behandelt die Lösung mit frischem $Cd(OH)_2$, trocknet die filtrierte Lösung im Vakuum ein und krystallisiert den Rückstand aus wenig Wasser um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Drusen vereinigte feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol.

Bariumsalz.[4])

Mol.-Gewicht 501,5.

Zusammensetzung: 38,28% C, 3,22% H, 5,59% N, 27,39% Ba, 25,53% O.

$(C_8H_8NO_4)_2Ba$.

Bildung: Bei kurzdauernder Einwirkung von $Ba(OH)_2$ auf das Imid.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Drusen vereinigte Nadeln. Es wird beim Umkrystallisieren aus Wasser verseift.

Quecksilbersalz.[3])

Mol.-Gewicht 564,1.

Zusammensetzung: 34,04% C, 2,86 % H, 4,97% N, 35,45% Hg, 22,69% O.

$(C_8H_8NO_4)_2Hg$.

Darstellung: Man behandelt die siedende Lösung des Imids mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd und filtriert heiß. Die ausfallenden rundlichen Massen enthalten außer dem Neutralsalz vielleicht auch ein anderes, in welchem auch der Imidwasserstoff mit Quecksilber ersetzt ist.

Zinksalz.[3])

Mol.-Gewicht 429,5.

Zusammensetzung: 44,70% C, 3,76% H, 6,52% N, 15,22% Zn, 29,80% O.

$(C_8H_8NO_4)_2Zn$.

Darstellung: Man behandelt die wässerige Lösung des Imids der dreibasischen Hämatinsäure mit frischem $ZnCO_3$ und extrahiert die filtrierte Lösung mit Äther.

---

[1]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 512 [1908].
[2]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 513 [1908].
[3]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 192 [1901].
[4]) F. Lacour, Inaug.-Diss. Tübingen 1907.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, etwa millimetergroße, dicktafelförmige, gleichdimensionale holoedrische Krystalle des monoklinischen Systems. Genaue krystallographische Beschreibung von Wülfling[1]).

Ester des Imids der dreibasischen Hämatinsäure.

Methylester.[2])

Mol.-Gewicht 197,10.

Zusammensetzung: 54,79% C, 5,63% H, 32,47% N, 7,11% O.

$C_9H_{11}O_4N$.

$$C_5H_7\left\langle\begin{array}{l}CO\\CO\\COO\cdot CH_3\end{array}\right.\!\!>NH$$

Darstellung: Durch Umsetzen des Silbersalzes $C_8H_7Ag_2O_4N$ (s. S. 263) mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung und fraktionierte Destillation des entstandenen Estergemisches. Durch Erhitzen des Ammoniakanlagerungsproduktes ($C_9H_{18}O_6N_2$, s. S. 271) an den sauren Ester $C_9H_{12}O_6$ (s. S. 270) oder an den Anhydridester $C_9H_{10}O_5$ (s. S. 268) im Paraffinbade, bis kein NH_3 mehr entweicht, und fraktionierte Destillation des entstandenen Gemisches.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farbloses, zähflüssiges Öl, welches beim Stehen schöne nadelförmige Krystalle liefert. Siedep. 64°.

Äthylester.[2])

Mol.-Gewicht 211,1.

Zusammensetzung: 56,84% C, 6,21% H, 6,64% N, 30,31% O.

$C_{10}H_{13}O_4N$.

$$C_5H_7\left\langle\begin{array}{l}CO\\CO\\COO\cdot C_2H_5\end{array}\right.\!\!>NH$$

Darstellung: Durch Umsetzen des Silbersalzes $C_8H_7Ag_2O_4N$ (s. S. 263) mit Äthylbromid. Durch Destillation des Ammoniakanlagerungsproduktes ($C_{10}H_{18}O_5N_2$, s. S. 268) an den Monoäthylester des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure ($C_{10}H_{12}O_5$, s. S. 268) bei vermindertem Druck. Durch Erhitzen der wasserfreien alkoholischen Lösung des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure mit 1,3 g (auf 5 g $C_8H_9O_4N$ und 25 g Alkohol) 33proz. Salzsäure am Rückflußkühler (5 Stunden) und Abdestillieren des Alkohols. Man nimmt den Rückstand in Wasser auf, neutralisiert mit K_2CO_3 und nimmt die Ester in Äther auf. Man destilliert den Äther ab und unterwirft den Rückstand der fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dickflüssiges Öl. Löslich in Ammoniak unter teilweiser Verseifung zu $C_8H_8O_5$. Die im Vakuum abdestillierte Lösung hinterläßt $C_{10}H_{18}O_5N_2$ (Ammoniakanlagerungsprodukt an den Anhydridester $C_{10}H_{12}O_5$). Es wird durch halbstündiges Erhitzen mit 10proz. Schwefelsäure zu $C_8H_9O_4N$ verseift. Siedep. bei 10 mm Druck 195°, 12 mm 198°, 16 mm 205°.

Anhydrid $C_7H_8O_3$.[3])

Mol.-Gewicht 140,06.

Zusammensetzung: 59,97% C, 5,77% H, 34,26% O.

$C_7H_8O_3$.

$$C_5H_8<\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}>O$$

Bildung: Bei der Behandlung des rohen Imids mit Barytwasser unter Abspaltung von NH_3 und CO_2 und Aufnahme von H_2O.

Darstellung: Aus dem Barytsalz durch Säuren.

---

[1]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 192 [1901].

[2]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 501 [1908].

[3]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3023 [1900]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 192 [1901].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wasserhelles Öl, mit süßlich-brenzligem Geschmack. Wenig löslich in heißem Wasser, löslich in NaOH und NH_3 unter Bildung der entsprechenden Salze. Siedep. 228—229°.

Weitere Salze.

Silbersalz.

Mol.-Gewicht 371,82.
Zusammensetzung: 22,59% C, 2,17% H, 58,03% Ag, 17,21% O.

$$C_7H_8Ag_2O_4.$$

$$C_5H_8\langle\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$$

Bildung: Aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes durch Umsetzung mit Silbernitrat.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph.

Ca-Salz.

Mol.-Gewicht 214,17.
Zusammensetzung: 39,22% C, 3,77% H, 18,71% Ca, 29,88% O, 8,41% H_2O.

$$C_7H_8CaO_4 + H_2O.$$

$$C_5H_8\langle\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\rangle Ca + H_2O$$

Bildung: Auf Zusatz von $CaCl_2$ zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes und Erwärmung der Lösung.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Blättchen, unlöslich in heißem Wasser.

Ba-Salz.

Mol.-Gewicht 311,45.
Zusammensetzung: 26,97% C, 2,59% H, 44,11% Ba, 20,55% O, 5,78% H_2O.

$$C_7H_8BaO_4 + H_2O.$$

$$C_5H_8\langle\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\rangle Ba + H_2O$$

Bildung: Auf Zusatz von $BaCl_2$ zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes und Erwärmen der Lösung. — Bei der Verseifung des Imids der dreibasischen Hämatinsäure mit $Ba(OH)_2$.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Blättchen. Unlöslich in heißem Wasser.

Säure $C_7H_{10}O_4$.[1])

Mol.-Gewicht 158,08.
Zusammensetzung: 53,14% C, 6,38% H, 40,49% O.

$$C_5H_8\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\cdot \quad \text{vielleicht} \quad \begin{matrix} & H_2C=C-COOH \\ & | \\ H_5C_2 - & C-COOH \\ & | \\ & H \end{matrix}$$

Darstellung: Aus dem Barytsalz, durch Zersetzen desselben mit heißer Salzsäure. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure teils krystallinisch aus, teils kann es der Lösung durch Äther entzogen werden. Umkrystallisierung aus Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Breite Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, löslich in abs. Alkohol. Löslich in NH_3 unter Bildung des Ammoniumsalzes. Schmelzp. 175°, unter teilweiser Zersetzung.

Weitere Salze.

Ca-Salz.

Mol.-Gewicht 214,17.
Zusammensetzung: 39,22% C, 3,77% H, 18,72% Ca, 29,88% O, 8,41% H_2O.

$$C_7H_8CaO_4 + H_2O.$$

$$C_5H_8\langle\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\rangle Ca + H_2O$$

Bildung: Aus der Lösung des Ammonsalzes bei Erwärmen mit $CaCl_2$.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Kleine Nadeln; unlöslich in heißem Wasser

[1]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3023 [1900]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 192 [1901].

Ba-Salz.

Bildung: Bei der Verseifung des Imids der dreibasischen Hämatinsäure durch Barytwasser neben einem anderen Barytsalz, welches bei seiner Zersetzung das Anhydrid $C_7H_8O_3$ liefert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Prismen. Liefert mit heißer Salzsäure die Säure $C_7H_{10}O_4$.

Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäuren.

(Methylcarboxäthylmaleinsäureanhydrid, stickstoffreie Hämatinsäure).

Mol.-Gewicht 184,06.

Zusammensetzung: 52,16% C, 4,38% H, 43,46% O.

$C_8H_8O_5$ [1].

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C-CO \\ COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C-CO \end{matrix} > O$$ [2]

Bildung: Wie die des Imids. Es soll sich bei der Oxydation sekundär aus dem Imid bilden[3]. Aus dem Imid durch Kochen mit NaOH[4], $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, NH_3, 50proz. Schwefelsäure, durch Erhitzen auf 130° mit BrH[2].

Darstellung: Die Darstellung schließt sich an die des Imids an. Der beim Erhitzen der mit $CaCO_3$ behandelten Lösung des rohen Gemisches ausfallende Niederschlag besteht aus dem Kalksalz des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure. Aus diesem läßt sich die freie Säure regenerieren und durch Extraktion mit Äther gewinnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Scheidet sich beim Abkühlen der wässerigen Lösung in wetzsteinförmigen Krystallen aus, wenn man aber die wässerige Lösung über 80° erhitzt, so scheiden sich bei der Abkühlung ölartige Tropfen aus, welche nach einiger Zeit zu strahlenförmigen Krystallen erstarren[5]. Gelblich gefärbte kurzprismatische, teils dicktafelförmige, 2—15 mm große Krystalle des rhombischen Systems.

$$a : b : c = 0,533 \pm 0,004 : 1 : ?$$

(aus Äther beim langsamen Verdunsten). Genaue krystallographische Beschreibung von Wülfling[6].

Löslich in 26 T. kaltem, in 3 T.[6] heißem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform[6], Phenol und Nitrobenzol[7]. Die wässerigen Lösungen sind optisch inaktiv[6]. Elektrische Leitfähigkeit bei 25° in wässeriger Lösung: $k = 0,0229$ (Dittrich)[6].

Es wird durch alkoholisches NH_3 in das Imid $C_8H_9NO_4$ übergeführt[8]. Durch Erhitzen über 120° wird unter Bildung von Methyl-äthylmaleinsäureanhydrid (Galler)[9]

$$\left(C_7H_8O_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C-CO \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot C-CO \end{matrix} > O\right)$$

CO_2 abgespalten. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung oder durch Na-bichromat in essigsaurer Lösung bilden sich Bernsteinsäure und Brenztraubensäure[9]. Bei der Reduktion in saurer Lösung entstehen beide Formen, vorwiegend aber die maleinoide Form der Methyl-äthylbernsteinsäure[9]. Die Reduktion mittels HJ liefert „Tricarbonsäuren" von der Formel $C_8H_{12}O_6$[8]. Schmelzp. 96—97°[2][10].

---

[1] W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 677 [1899].
[2] W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 174 [1901]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2948 [1903].
[3] W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 185 [1900].
[4] W. Küster u. M. Kölle, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 34 [1899].
[5] W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 1 [1899].
[6] W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 199 [1901].
[7] W. Küster, Habilitationsschrift. Tübingen 1896.
[8] W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 3021 [1900].
[9] W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 2448 [1902].
[10] W. Küster, Habilitationsschrift. Tübingen 1896; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **29**, 821 [1896].

Derivate:

Monomethylester.[1])

Mol.-Gewicht 198,08.
Zusammensetzung: 54,52% C, 5,09% H, 40,39% O.

$$C_9H_{10}O_5 .$$

$$C_5H_7\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!\!>O \\ \quad COOCH_3$$

Der freie Ester läßt sich nicht gewinnen.

Ammoniakanlagerungsprodukt.

Darstellung: Man leitet in die von den sauren Estern durch Schütteln mit Sodalösung befreite und getrocknete ätherische Lösung des Methylestergemisches (s. S. 270) trocknes NH_3 ein. Man wäscht den voluminösen Niederschlag mit abs. Äther und trocknet über Schwefelsäure.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hygroskopische Masse. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder bei der Umsetzung mit Salzen in wässeriger Lösung wird alles N als NH_3 abgegeben. Beim Erhitzen im Paraffinbad entsteht unter NH_3-Abgabe ein Produkt, welches bei 10 mm Hg-Druck und 170—172° als farbloses Öl destilliert, nach längerem Stehen krystallisiert und die Zusammensetzung $C_9H_{11}O_4N$ aufweist.

Monoäthylester.[1])

Mol.-Gewicht 212,1.
Zusammensetzung: 56,58% C, 5,70% H, 37,72% O.

$$C_{10}H_{12}O_5$$

$$C_5H_7\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!\!>O \\ \quad COOC_2H_5$$

Der freie Ester läßt sich nicht rein darstellen.

Ammoniakanlagerungsprodukt.

Mol.-Gewicht 246,2.
Zusammensetzung: 48,75% C, 7,37% H, 11,38% N, 32,50% O.

$$C_{10}H_{18}O_5N_2 .$$

Darstellung: Durch Einleiten von trocknem NH_3 in die mit Soda geschüttelte und getrocknete ätherische Lösung des rohen Äthylestergemisches (s. S. 271).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, aus mikroskopischen Blättern bestehende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser unter Addierung von Wasser und Übergang in das Ammonsalz des Monoäthylesters der dreibasischen Hämatinsäure.

Salze der dreibasischen Hämatinsäure.

Kalksalz.[2])

Mol.-Gewicht 998,69.
Zusammensetzung: 38,45% C, 2,83% H, 20,07% Ca, 36,85% O, 1,80% H_2O.

$$C_{32}H_{28}Ca_5O_{23} + H_2O .$$

Bildung: Bei der Behandlung des Anhydrids mit $CaCO_3$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rundliche Körnchen, selten kleine Nadeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch Erwärmen beinahe quantitativ gefällt[2])[3])[4]).

---

[1]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 501 [1908].
[2]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 1 [1899].
[3]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 199 [1901].
[4]) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 678 [1899].

Magnesiumsalz.[1])

Bildung: Bei der Einwirkung von $MgCO_3$ auf die wässerige Lösung von $C_8H_8O_5$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trocknet beim Verdampfen der Lösung im Vakuum zu einem farblosen Gummi ein. Es fällt aus der kalt bereiteten Lösung beim Erwärmen nicht aus.

Bariumsalz.

Mol.-Gewicht 1467,1.
Zusammensetzung: 26,18% C, 1,92% H, 46,82% Ba, 25,08% O.

$C_{32}H_{28}Ba_5O_{23}$ [2]).

Darstellung: Wie die des Kalksalzes.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nur undeutlich krystallinisch. In viel kaltem Wasser löslich; es wird beim Erwärmen der Lösung ausgefällt.

Strontiumsalz.[2])

Mol.-Gewicht 1218,3.
Zusammensetzung: 31,52% C, 2,31% H, 35,96% Sr, 30,21% O.

$C_{32}H_{28}Sr_5O_{23}$.

Darstellung: Man neutralisiert die mit Strontiumnitrat versetzte Lösung des Anhydrids mit NH_3 und fällt das Salz durch Erwärmen der Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: An beiden Enden zugespitzte Nadeln.

Kaliumsalz.[1])

Darstellung: Man versetzt die wässerige Lösung des Anhydrids mit der berechneten Menge K_2CO_3.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es läßt sich nicht krystallinisch gewinnen. Es setzt sich mit $BaCl_2$ zu dem Bariumsalze um.

Einfachsaures Ammoniumsalz.[1])

Mol.-Gewicht 236,15.
Zusammensetzung: 40,65% C, 6,83% H, 11,87% N, 40,65% O.

$C_8H_{10}O_6 \cdot 2\,NH_3$.

Darstellung: Man übersättigt die wässerige Lösung des Anhydrids mit Ammoniak und dampft bis zur Krystallisation ein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bei 100—110° wird NH_3 ab- gespaltet.

Zinksalz.[3])

Bildung: Bei der Behandlung der wässerigen Lösung von $C_8H_8O_5$ mit frisch gefälltem $ZnCO_3$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beim Erhitzen der Lösung tritt Trübung ein, welche beim Erkalten verschwindet. Im Vakuum trocknet die Lösung zu einem dünnen Sirup ein.

Cadmiumsalz.[3])

Bildung: Bei der Behandlung von $C_8H_8O_5$ mit $Cd(OH)_2$.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die wässerige Lösung des Salzes gibt dem Äther bei wiederholtem Ausschütteln stets neue Mengen der freien Säure ab. Beim Erhitzen scheidet sich ein Harz ab. Im Vakuum trocknet die Lösung zu einer gummiartigen Masse ein.

---

1) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 201 [1901].
2) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 199 [1901].
3) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 203 [1901].

Eisensalz.[1])

Bildung: Bei der Behandlung der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure $C_8H_8O_5$ mit Eisenalaun.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In kaltem und heißem Wasser unlöslicher, voluminöser, ziegelroter, amorpher Niederschlag.

Kupfersalz.[2])

Mol.-Gewicht 433,7.
Zusammensetzung: 44,27% C, 4,18% H, 14,66% Cu, 36,89% O.

$$(C_8H_9O_5)_2Cu.$$

Bildung: Bei der Behandlung der wässerigen Lösung der rohen „Hämatinsäuren" mit aufgeschwemmtem basischen Kupfercarbonat, nebst anderen Kupfersalzen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Voluminöses hellblaues Pulver.

Neutrales Silbersalz.[3])

Mol.-Gewicht 1063,3.
Zusammensetzung: 18,06% C, 1,33% H, 60,87% Ag, 18,06% O, 1,69% H_2O.

$$(C_8H_7Ag_3O_6)_2 + H_2O.$$

Bildung: Bei der Behandlung der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure $C_8H_8O_5$ mit Silbernitrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißer, amorpher Niederschlag, wenig löslich in kaltem, etwas besser löslich in heißem Wasser.

Ester der dreibasischen Hämatinsäure.

Saures Monomethylester.[4])

Mol.-Gewicht 216,10.
Zusammensetzung: 49,98% C, 5,60% H, 44,42% O.

$$C_9H_{12}O_6.$$

$$C_5H_7\begin{cases}COOH\\COOH\\COOCH_3\end{cases}$$

Darstellung: 10 g $C_8H_8O_5$ werden in 30 g abs. Methylalkohol gelöst und mit 1,5 g 30 proz. Salzsäure 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man destilliert den Alkohol ab, digeriert den Rückstand mit 200 ccm Wasser und trennt das rohe Gemisch der Methylester im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung. Man löst das Estergemisch in Äther und entzieht diesem die sauren Ester mit einer Na_2CO_3-Lösung. Man gewinnt den freien Ester durch Ansäuren und Ausäthern der Sodalösung. Fraktionierte Destillation.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Äther und in Alkalien. Siedepunkt bei 11 mm Druck 173—176°.

Derivate:

Kalksalz.

Mol.-Gewicht 254,17.
Zusammensetzung: 42,48% C, 3,97% H, 15,78% Ca, 37,77% O.

$$C_9H_{10}CaO_6.$$

In kaltem und warmem Wasser leicht lösliche glänzende Blättchen.

---

[1]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 203 [1901].
[2]) W. Küster, Habilitationsschrift. Tübingen 1896.
[3]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 201 [1901].
[4]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 501 [1908].

Silbersalz.

Mol.-Gewicht 429,84.
Zusammensetzung: 25,13% C, 2,34% H, 50,19% Ag, 22,34% O.

$C_9H_{10}Ag_2O_6$.

Darstellung: Man löst den Ester in Ammoniak, läßt das überschüssige NH_3 entweichen und versetzt die Lösung mit Silbernitrat. Der Niederschlag wird gesammelt und im Vakuum getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver.

Ammoniakanlagerungsprodukt (Ammoniumsalz?).

Mol.-Gewicht 250,16.
Zusammensetzung: 43,17% C, 7,25% H, 11,20% N, 38,37% O.

$C_9H_{18}O_6N_2$.

Darstellung: Man leitet in die wasserfreie ätherische Lösung des Esters trocknes NH_3.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißer Niederschlag; unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser. Hygroskopisch.

Trimethylester.[1])

Mol.-Gewicht 244,1.
Zusammensetzung: 54,07% C, 6,61% H, 39,32% O.

$C_{11}H_{16}O_6$.

$$C_5H_7\begin{cases}CO\cdot OCH_3\\ CO\cdot OCH_3\\ CO\cdot OCH_3\end{cases}$$

Darstellung: Das scharf getrocknete Silbersalz $C_8H_7Ag_3O_6$ wird mit Benzol zerrieben und mit einem geringen Überschuß von Jodmethyl 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, filtriert und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Man löst den Rückstand in Äther, reinigt mit Soda und Wasser und destilliert den Äther ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dickflüssiges, gelbliches Öl. Löslich in Benzol, Äther, Chloroform. Siedep. 300—301°, bei 10 mm Druck 165—167°.

Saurer Monoäthylester.[2])

Mol.-Gewicht 230,1.
Zusammensetzung: 52,15% C, 6,13% H, 41,72% O.

$C_{10}H_{14}O_6$.

$$C_5H_7\begin{cases}COOH\\ COOH\\ COOC_2H_5\end{cases}$$

Siedepunkt bei 10 mm Druck 165°, 14 mm 171°, 17 mm 177—179°.

Anhydrid des sauren Monoäthylesters.

Mol.-Gewicht 442,2.
Zusammensetzung: 54,27% C, 5,92% H, 39,80% O.

$C_{20}H_{26}O_{11}$.

Darstellung: Man versetzt die wasserfreie alkoholische Lösung des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure mit so viel konz. Salzsäure, daß das Gemisch 2% HCl enthält und erhitzt 5 Stunden am Rückflußkühler. Man destilliert den Alkohol ab und digeriert den Rückstand mit Wasser. Das im Scheidetrichter getrennte rohe Gemisch der Ester wird in Äther aufgenommen und mit einer 5 proz. Sodalösung öfters ausgeschüttelt. Der saure Ester wird diesem nach dem Ansäuern mit Äther entzogen. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute 87,5% der theoretischen.

---

[1]) W. Küster, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **315**, 204 [1901]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 501 [1908].
[2]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 504 [1908].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Hellgelbes, dickflüssiges Öl. Die Analysen sprechen für $C_{20}H_{26}O_{11}$, die Molekulargewichtsbestimmungen und die Zusammensetzung der Salze für $C_{10}H_{14}O_6$. Es läßt sich durch 10proz. Schwefelsäure verseifen.

Derivate:

Ammonsalz.

$C_{10}H_{20}O_6N_2$.

Darstellung: Durch Auflösen des Esters in der berechneten Menge Ammoniak. — Es fällt beim Eindunsten der wässerigen Lösung des Ammoniakanlagerungsproduktes an den Monoäthylester des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure bei Zimmertemperatur aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblose, glänzende, nicht hygroskopische Krystalle. Beim Trocknen im Vakuum bildet sich unter Abgabe von Wasser das genannte Ammoniakanlagerungsprodukt $C_{10}H_{18}O_5N_2$. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung wird NH_3 abgegeben.

Kalksalz.

Mol.-Gewicht 268,2.
Zusammensetzung: 44,74% C, 4,51% H, 14,95 % Ca, 35,80% O.

$C_{10}H_{12}CaO_6$.

Darstellung: Durch Umsetzen des Ammonsalzes in neutraler Lösung mit $CaCl_2$ bei 50° C.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In kaltem Wasser leicht, in heißem schwer lösliche Blättchen.

Barium- und Strontiumsalz.

Verhalten sich wie das Kalksalz.

Bleisalz.

Mol.-Gewicht 435,2.
Zusammensetzung: 27,57% C, 2,78% H, 47,59% Pb, 22,06% O.

$C_{10}H_{12}PbO_6$.

Darstellung: Durch Fällung der Ammonsalzlösung mit Bleiacetat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Feiner, weißer, krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz.

Mol.-Gewicht 443,9.
Zusammensetzung: 27,04% C, 2,73% H, 48,61% Ag, 21,63% O.

$C_{10}H_{12}Ag_2O_6$.

Darstellung: Durch Umsetzen des Ammonsalzes mit Silbernitrat.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mikroskopische Nadeln, wenig lichtempfindlich; in heißem Wasser unter teilweiser Verseifung löslich.

Ammoniakanlagerungsprodukt.

Mol.-Gewicht 510,3.
Zusammensetzung: 47,03% C, 7,50% H, 10,98% N, 34,49% O.

$C_{30}H_{38}O_{11}N_4$.

Bildung: Beim Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung des Esters, durch Anlagerung von 4 Mol. NH_3.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weiße, hygroskopische Masse. Zersetzungsp. 105—108°.

Kondensationsprodukt A.

Mol.-Gewicht 396,2.
Zusammensetzung: 54,52% C, 5,09% H, 40,39% O.

$C_{18}H_{20}O_{10}$.

Bildung: Aus dem Ester $C_{20}H_{26}O_{11}$ unter Austritt von Alkohol.

Darstellung: Man behandelt den Ester $C_{20}H_{26}O_{11}$ (s. S. 271) mit Na-Äthylat, löst das entstandene Na-Salz in Wasser, setzt Schwefelsäure im Überschusse zu und extrahiert mit Äther. Aus dem öligen Rückstand des Äthers scheidet sich beim Stehen das Kondensationsprodukt aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Moosartige Krystalle. Unlöslich in verdünntem Alkohol. Löslich in Alkalien (Salzbildung) und in abs. Äther. Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot. Silbernitrat wird in 12 Stunden reduziert. Schmelzp. 146°.

Derivate: **Na-Salz.** Stark hygroskopisches, hellgelbes Pulver; in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich. Nicht einheitlich. Es setzt sich mit Silbernitrat teilweise in das Silbersalz des Monoäthylesters um. — **Ammoniakanlagerungsprodukt** $C_{18}H_{26}O_{10}N_2$. Mol.-Gewicht 430,2. Zusammensetzung: 50,21% C, 6,09% H, 6,51% N, 37,19% O. Schmelzp 116—117°. Fällt beim Einleiten von NH_3 in die absolut ätherische Lösung des Kondensationsproduktes A aus. — Fein pulveriger Niederschlag.

Kondensationsprodukt B.

Mol.-Gewicht 1032,3.
Zusammensetzung: 55,80% C, 3,91% H, 40,30% O.

$$C_{48}H_{40}O_{26}.$$

Bildung: $3\,C_{20}H_{26}O_{11} = 6\,C_2H_5OH + H_2O + C_{48}H_{40}O_{26}$.

Darstellung: Man behandelt den Ester $C_{20}H_{26}O_{11}$ (s. S. 271) mit 6 Mol. Na-Äthylat in ätherischer Lösung, löst das entstandene Na-Salz in Wasser, gibt Schwefelsäure zu und extrahiert mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ätherlösliches, nicht krystallisierbares Öl. Siedep. bei 14 mm Druck 175—178°.

Derivate: **Na-Salz.** Scheidet sich bei der Behandlung des Esters mit Na-Äthylat aus. Gelbliche, gallertige Masse. In Wasser mit saurer Reaktion leicht löslich. — **NH_4-Salz.** Entsteht bei der Neutralisierung der sauren Lösung des Kondensationsproduktes mit NH_3. — **Kalksalz.** $C_{48}H_{32}Ca_4O_{26}$. Mol.-Gewicht 1184,6. Zusammensetzung: 48,62% C, 2,72% H, 13,54% Ca, 35,12% O. Beim Versetzen einer sehr konzentrierten Lösung des Kondensationsproduktes mit $CaCl_2$. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich oder wenig löslich in Alkohol. — **Silbersalz** $C_{48}H_{31}Ag_9O_{26}$. Mol.-Gewicht 1994,2. Zusammensetzung: 28,88% C, 1,57% H, 48,69% Ag, 20,86% O. Aus der wässerigen Lösung des Ammonsalzes, durch Umsetzung mit Silbernitrat. Weiße Flocken. — **Ammoniakanlagerungsprodukt** $C_{48}H_{44}O_{25}N_2$. Mol.-Gewicht 1048,4. Zusammensetzung: 54,95% C, 4,23% H, 2,67% N, 38,15% O. Bei der Einwirkung von NH_3 auf das Kondensationsprodukt B in absolut ätherischer Lösung, durch Anlagerung von 4 Mol. Ammoniak. Sehr hygroskopisch, unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser. Beim Eindunsten der wässerigen Lösung wird unter Bildung eines stickstoffhaltigen Öles NH_3 abgegeben.

Diäthylester. [1])

Mol.-Gewicht 258,1.
Zusammensetzung: 55,78% C, 7,03% H, 37,19% O.

$$C_{12}H_{18}O_6.$$

$$\text{Wahrscheinlich}\quad C_5H_7\begin{cases} 1\ COOC_2H_5 \\ 2\ COOH \\ 3\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

Darstellung: Man kocht die wasserfreie alkoholische Lösung des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure nach Zusatz von 2% HCl entsprechender konz. Salzsäure 10 Stunden am Rückflußkühler und verfährt sonst wie bei der Darstellung des sauren Monoäthylesters. Reinigung: fraktionierte Destillation.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In Alkohol mit saurer Reaktion löslich. Die mit KOH oder NH_3 neutralisierten Lösungen erleiden eine teilweise Verseifung und liefern mit $AgNO_3$ das Silbersalz des Monoäthylesters. Siedepunkt bei 15 mm Druck 179—180°.

Triäthylester. [1])

Mol.-Gewicht 286,2.
Zusammensetzung: 58,70% C, 7,75% H, 33,55% O.

$$C_{14}H_{22}O_6.$$

$$C_5H_7\begin{cases} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

Darstellung: Durch Umsetzung des Silbersalzes $C_8H_7Ag_3O_6$ mit Jodäthyl und fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwach gelbliches, schon bei Zimmertemperatur leicht zersetzliches Öl.

---

[1]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 501 [1908].

Sonstige Derivate der dreibasischen Hämatinsäure.

Hämatinsäureanil.[1])

Mol.-Gewicht 259,1.
Zusammensetzung: 64,84% C, 5,05% H, 5,41% N, 24,70% O.

$$C_{14}H_{13}O_4N.$$

$$C_5H_7\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>NC_6H_5\quad\text{; }COOH$$

Bildung: Aus Hämatinsäureanilid oder dessen Monoanilinsalz unter Abspaltung von Wasser resp. von Wasser und Anilin beim Kochen mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Rosetten vereinigte Nadeln. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Äther. Schmelzp. 120°.

Derivate:

Monomethylester.

Mol.-Gewicht 273,1.
Zusammensetzung: 65,90% C, 5,54% H, 5,13% N, 23,43% O.

$$C_{15}H_{15}O_4N.$$

$$C_5H_7\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>NC_6H_5\quad\text{; }COO\cdot CH_3$$

Darstellung: Man kocht die benzolische Lösung von 2,5 g Monomethylester des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure mit 2,1 g Anilin 3 Tage am Rückflußkühler, schüttelt die Lösung mit Salzsäure, entfernt das Benzol durch Destillation, löst das zurückbleibende Öl in Äther und leitet in die Lösung trocknes NH_3, worauf sich ein dichter, weißer Niederschlag ausscheidet. Der gewünschte Ester krystallisiert aus dem Filtrat beim Eindampfen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Drusenförmig geordnete Prismen. Löslich in Äther. Wird durch 10 proz. NaOH zu Hämatinsäure, durch 2 proz. NaOH oder Schwefelsäure zu Hämatinsäureanil verseift. Schmelzp. 47—48°.

Hämatinsäureanilid.[1])

Mol.-Gewicht 277,1.
Zusammensetzung: 60,62% C, 5,46% H, 5,05% N, 28,87% O.

$$C_{14}H_{15}O_5N.$$

$$C_5H_7\begin{cases}CO\cdot NHC_6H_5\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Bildung: Beim Kochen des Monoanilinsalzes des Hämatinsäureanilids mit Wasser. Einmal gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzende Schuppen. Schmelzp. 110°.

Monoanilinsalz des Hämatinsäureanilids.[1])

Mol.-Gewicht 370,20.
Zusammensetzung: 64,83% C, 5,99% H, 7,57% N, 21,61% O.

$$C_{20}H_{22}O_5N_2.$$

$$C_5H_7\begin{cases}CO\cdot NHC_6H_5\\COONH_3C_6H_5\\COOH\end{cases}$$

Darstellung: 1 g $C_8H_8O_5$ wird in 30 g wasserfreiem Äther gelöst und mit 3 g frisch destilliertem Anilin versetzt. Es entsteht ein schleimiger Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen auflöst. Allmählich scheidet sich das gewünschte Salz krystallinisch aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in wasserfreiem Äther. Löst sich in heißem Wasser unter Abspaltung von Anilin. Schmelzp. 86—87°.

---

[1]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 501 [1908].

Ammoniumsalz des Monomethylesters des Hämatinsäureanilids.[1])

Mol.-Gewicht 308,2.
Zusammensetzung: 58,41% C, 6,54% H, 9,09% N, 25,96% O.

$$C_{15}H_{20}O_5N_2.$$

$$C_5H_7 \begin{cases} COONH_4 \\ CO \cdot NHC_6H_5 \\ COOCH_3 \end{cases}$$

Darstellung: Wie die des Monomethylesters des Hämatinsäureanils. Das gewünschte Salz fällt bei der Behandlung der ätherischen Lösung mit NH_3 aus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes, etwas hygroskopisches, amorphes Pulver. Schmelzp. 132—133° (starkes Aufschäumen).

Oxim der Hämatinsäure.[2])

Mol.-Gewicht 198,10.
Zusammensetzung: 48,45% C, 5,08% H, 14,14% N, 32,31% O.

$$C_8H_{10}N_2O_4.$$

Bildung: Aus Hämopyrrolcarbonsäure durch salpetrige Säure neben Hämatinsäure.

Darstellung: Man löst 6 g Hämopyrrolcarbonsäure in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und fügt so lange bei 30—50° $NaNO_2$ zu, bis sich kein Niederschlag mehr ausscheidet. Ausbeute etwas über 50% der Hämopyrrolcarbonsäure. Umkrystallisierung aus viel Wasser, unter Verwendung von Tierkohle.

Physikalische und chemische Eigenschaften: An beiden Seiten scharf zugespitzte farblose Blättchen. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Schmelzp. 242° (Gasentwicklung; es bräunt sich bei 205°, sintert bei 221°).

Hämotricarbonsäure I.[3])

Mol.-Gewicht 204,10.
Zusammensetzung: 47,04% C, 5,92% H, 47,04% O.

$$C_8H_{12}O_6$$

$$\begin{array}{r} H \\ CH_3 \cdot C—COOH \\ | \\ COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot COOH \\ H \end{array}$$

Bildung: Als primäres Produkt bei der Reduktion der Hämatinsäure $C_8H_8O_5$ mit JH, mit Na in amylalkoholischer oder Na-Amalgam in neutraler, schwefelsaurer oder alkalischer Lösung, mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung, oder der Hämatinsäure $C_8H_9NO_4$ mit Zinkstaub über das Amid, dessen Ag-Salz sich mit HCl schon am Wasserbade in diesen Körper umsetzt.

Darstellung: 1 T. $C_8H_8O_5$ wird in 15 T. warmen Wassers gelöst und mit 4 T. 80 proz. Essigsäure versetzt. Man trägt in das Gemisch allmählich unter Erwärmen am Wasserbade 2 T. Zinkstaub ein, filtriert, kocht den Filterrückstand aus, befreit die vereinigten Filtrate vom Zn mittels H_2S, dampft die zinkfreie Lösung auf ein kleines Volumen ein und läßt krystallisieren. Man filtriert von der ausgeschiedenen Hämotricarbonsäure II ab, dampft die Mutterlauge bis zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand auf 180—190° im Schwefelsäurebad und löst in wenig Wasser auf. Man extrahiert die Lösung mit Äther, verdampft den Äther und krystallisiert den Rückstand aus Äther um.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Rosetten vereinigte Nadeln. Löslich bei 10° in 7,3 T. Wasser, in 29,7 T. wasserfreiem Essigester. Leitfähigkeit in wässeriger Lösung bei 25° $k = 0{,}02108$. Optisch inaktiv. Es liefert normale Salze. Schmelzp. 140—141°.

---

1) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 501 [1908].
2) O. Piloty, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **366**, 237 [1909].
3) M. Kölle, Inaug.-Diss. Tübingen 1898.

Derivate:

Ba-Salz.

Mol.-Gewicht 832,3.
Zusammensetzung: 23,07% C, 2,18% H, 49,52% Ba, 23,07% O, 2,16% H_2O.

$$(C_8H_9O_6)_2Ba_3 + H_2O.$$

Darstellung: Man digeriert die in heißem Wasser gelöste Säure mit überschüssigem $BaCO_3$, dampft das Filtrat ein und zerreibt den spröden Rückstand.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Weißes Pulver.

Ca-Salz.

Mol.-Gewicht 540,4.
Zusammensetzung: 35,53% C, 3,36% H, 22,25% Ca, 35,53% O, 3,33% H_2O.

$$(C_8H_9O_6)_2Ca_3 + H_2O.$$

Darstellung: Wie die des Ba-Salzes.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Glänzendweiße, gummiartige spröde Masse.

Cd-Salz.

Mol.-Gewicht 775,4.
Zusammensetzung: 24,76% C, 2,34% H, 43,49% Cd, 24,76% O, 4,65% H_2O.

$$(C_8H_9O_6)_2Cd + 2\,H_2O.$$

Darstellung: Wie die des Ba-Salzes.

Ag-Salz.

Mol.-Gewicht 524,71.
Zusammensetzung: 18,30% C, 1,73% H, 61,68% Ag, 18,30% O.

$$C_8H_9Ag_3O_6.$$

Darstellung: Die mit NH_3 neutralisierte alkoholische Lösung der Säure wird mit $AgNO_3$ versetzt. Man wäscht den voluminösen weißen Niederschlag nitratfrei und trocknet bei 100°.

Cu-Salz.

Mol.-Gewicht 592,8.
Zusammensetzung: 32,39% C, 3,06% H, 32,17% Cu, 32,39% O.

$$(C_8H_9O_6)_2Cu_3.$$

Darstellung: Wie die des Silbersalzes; die heiße neutralisierte Lösung wird mit $CuSO_4$ versetzt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet.
Physikalische und chemische Eigenschaften: Voluminöser blaugrüner Niederschlag.

Hämotricarbonsäure II.[1])

Mol.-Gewicht 204,10.
Zusammensetzung: 47,04% C, 5,92% H, 47,04% O.

$$C_8H_{12}O_6$$

```
             H
             ·
     CH3 · C · COOH
             |
COOH · C · CH2 · CH2 · COOH
             ·
             H
```

Bildung: Wie die der Hämotricarbonsäure I, als sekundäres Produkt.
Darstellung: Siehe bei Hämotricarbonsäure I.

---

[1]) M. Kölle, Inaug.-Diss. Tübingen 1898.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Büscheln vereinigte Nadeln. Löst sich bei 10° in 74,6 T. Wasser oder in 148,75 T. wasserfreiem Essigester. Elektrische Leitfähigkeit in wässeriger Lösung bei 25°: $k = 0{,}02274$. Schmelzp. 175—176°.

Derivate: Ba-, Cu-, Ag-, Na-, NH_4-Salze verhalten sich wie die der Hämotricarbonsäure I.

Methylester.

Mol.-Gewicht 246,2.

Zusammensetzung: 53,63% C, 5,92% H, 47,04% O.

$C_{11}H_{18}O_6$.

Darstellung: Durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl.

Derivate: Na-Salz. Glasige, spröde Masse, amorphes Pulver. Seine neutrale Lösung gibt mit Nickelsulfat, Kobaltsulfat, Ferrosulfat beim beginnenden Kochen grünlichweiße, violette, resp. schmutziggrüne Fällung, welche sich beim Abkühlen wieder auflöst (beim Ferrosulfat nicht vollständig).

NH_4-Salz. Sirupös, zersetzt sich allmählich bei Zimmertemperatur. Die Lösung gibt mit Zinksulfat beim beginnenden Kochen flockige Fällung, welche sich beim Abkühlen wieder auflöst.

B. Gallenfarbstoffe.

Bilirubin.

(Cholepyrrhin, Biliphäin, Cholephäin, Bilifulvin.)

Mol.-Gewicht 572,3.

Zusammensetzung: 67,09% C, 6,34% H, 9,79% N, 16,78% O.

$C_{32}H_{36}N_4O_6$ [1][2][3].

Vorkommen: Als Hauptfarbstoff in der Galle sämtlicher Säugetiere, in Form von Bilirubinaten, hauptsächlich Na-Bilirubinat[4]. In der Galle von Vögeln tritt das Bilirubin neben Biliverdin zurück[5]. In den oberen Teilen des Dünndarmes. In geringen Mengen im normalen Plasma (resp. Serum) von Säugetieren [Pferd[6][7], Mensch[8][9]]. In der Schale mancher Vogeleier[10]. Im Meconium[11]. Wahrscheinlich im Sekrete der der Leber entsprechenden Zellengruppe der Hirudo medicinalis[12].

Reichlich in den Gallensteinen verschiedener Säugetiere (Rind, Schwein, Mensch). Bei Ikterus in dem Blutplasma, in den Gewebssäften, in Trans- und Exsudaten[13], im Harne. In der Cerebrospinalflüssigkeit erscheint es selten[14]. Beim künstlichen Ikterus der Hunde und Kaninchen geht das Bilirubin nur nach Aufhebung der Tätigkeit des Plexus choroides durch Methylviolett nach Venezziani in die Cerebrospinalflüssigkeit über[15].

---

1) R. Maly, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Naturw. Kl.) **72**, II, 517 [1875]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **181**, 106 [1876].

2) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1275 [1902].

3) W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Amer. Chem. Journ. **33**, 215 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1253.

4) A. Dastre u. N. Floresco, Arch. de Physiol. norm. e pathol. **9**, 475, 725 [1897]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **49**, 306 [1897].

5) O. Minkowski u. B. Naunyn, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **21**, 1 [1886].

6) O. Hammarsten, Upsala Läkareförenings förhandlingar **14**, 50 [1878]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **8**, 129 [1879].

7) A. Ranc, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **62**, 306 [1907].

8) A. Posselt, Centralbl. f. inn. Medizin **28**, 489 [1907]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 169 [1908].

9) Sandé, Thèse de Paris 1907; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 169 [1908].

10) C. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 606 [1878]; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 426 [1878].

11) A. W. Gamgee, Schäfers Textbook of Physiol. **1**, 474 [1898].

12) C. Spieß, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **141**, 332 [1905].

13) P. Ehrlich, Centralbl. f. klin. Med. **8**, 593 [1886]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **17**, 444 [1888].

14) A. Gilbert u. J. Casteigne, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **52**, 877 [1900].

15) R. Ducrot u. J. Gautrelet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **161**, 57 [1905].

Bilirubinkrystalle kommen bei manchen Fällen von Ikterus in den intralobulären Capillaren, im Cytoplasma der Leberzellen und im Karyoplasma derselben[1]), ferner im Fettgewebe von ikterischen Neugeborenen[2]), schließlich im Sedimente von bilirubinreichen Harnen vor.

Bildung: Aus dem Hämoglobin resp. der chromophoren Gruppe desselben, ausschließlich[3])[4])[5]) oder hauptsächlich[6])[7]) in der Leber. Aus dem Hämoglobin bei Gegenwart von Glucogen oder Traubenzucker, durch eine Emulsion der Leberzellen auch in vitro[8]).

Darstellung: Nach W. Küster[9]). Man extrahiert das feingeriebene Pulver von Gallensteinen längere Zeit mit Äther, kocht dann 3—4 Tage mit destilliertem Wasser und befreit schließlich von den Mineralbestandteilen mit Essigsäure. Man extrahiert das so vorbereitete Material abwechselnd mit Chloroform (oder Dimethylanilin)[10]) und 10 proz. Essigsäure. Beim Einengen der Chloroform- (resp. Dimethylanilin-) Lösung scheidet sich der schwerlösliche Teil des Rohbilirubins aus. Der Name Bilirubin wurde von Küster nur für diesen schwerlöslichen Teil vorbehalten. Es wird durch Extrahieren mit Chloroform und abs. Alkohol, Umkrystallisieren aus heißem Dimethylanilin und nochmaliges Extrahieren mit Alkohol gereinigt. Umkrystallisierung nach Orndorff und Teeple[11]) aus einem Gemisch von 2 T. Chloroform und 1 T. Dimethylanilin, oder aus Chloroform-Chininlösung.

Bilirubinhaltige Flüssigkeiten werden mit Kalkmilch gefällt, die Fällung mit einer verdünnten Säure zerlegt, der ungelöste Teil chlorfrei gewaschen und mit Chloroform extrahiert. Das Bilirubin wird aus dem Chloroformextrakt mit Alkohol gefällt[12]).

Gewinnung aus Pferdeblutplasma nach A. Ranc[13]). Man extrahiert das mit Alkohol gefällte Plasma mit Chloroform und fällt das Bilirubin aus dem Chloroformauszug mit Alkohol.

Nachweis:[14]) Bilirubin enthaltende Flüssigkeiten färben sich bei der Oxydation durch verschiedene Oxydationsmittel zuerst grün, dann blau, violett, rubinrot und endlich schmutziggelb.

Gmelinische Reaktion[15]). Man unterschichtet die zu prüfende Flüssigkeit mit konzentrierter Salpetersäure, welche etwas salpetrige Säure enthält. Bei Gegenwart von Bilirubin (Biliverdin, Bilifuscin mit entsprechender Einschränkung der Farbenskala) treten farbige Ringe in der oben angegebenen Reihenfolge auf.

Zahlreiche Modifikationen: Man kann als Oxydationsmittel Bromwasser[16]), eine alkoholische Bromlösung, chlorsaure oder jodsaure Salze[17]), Chromsäure[18]) oder eine 10 proz. Lösung von Ferrichlorid in Salzsäure[19]) usw. verwenden.

---

1) T. Browicz, Rozprawy akademji umiejętności (Krakau) **5**, 79 [1905]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**, 527 [1906].

2) W. Knöpfelmacher, Wiener klin. Wochenschr. **1896**, 522; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **26** 452 [1897].

3) H. Stern, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **19**, 39 [1885].

4) O. Minkowski u. B. Naunyn, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **21**, 1 [1886].

5) E. Stadelmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **15**, 337 [1882]; **27**, 93 [1890].

6) M. Afanassiew, Zeitschr. f. klin. Med. **6**, 281 [1883].

7) J. Latschenberger, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Math.-naturw. Kl.) **97**, Abt. IIb, 15 [1888].

8) E. Anthen, Diss. Dorpat 1889; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **19**, 105 [1890].

9) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 314 [1898]; s. auch Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 635 [1910].

10) E Niethammer, Diss. Tübingen 1907; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **38**, 462 [1909].

11) W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Amer. Chem. Journ. **33**, 215 [1905]; zit. nach Fr. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 731 [1908].

12) S. Fränkel, Deskriptive Biochemie. Wiesbaden 1907. S. 449.

13) A. Ranc, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **62**, 306 [1907].

14) Vgl. auch A. Jolles, Zeitschr. f. physiol. Chemie **18**, 545 [1893].

15) Originalvorschrift s. L. Hermann, Handb. d. Physiol. Leipzig 1881. **5**, II. Teil, 154. — Tiedemann u. Gmelin, Die Verdauung nach Versuchen. 2. Aufl. Heidelberg u. Leipzig 1831. **1**, 80.

16) R. Maly, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1868**, 825; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie. 3. Aufl. **3**, 661.

17) H. Capranica, Gazzetta chimica ital. **11**, 430 [1881]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **11**, 312 [1882].

18) O. Rosenbach, Deutsche med. Wochenschr. **1892**, 17.

19) Guerra, R. Accad. med. di Torino **1900**; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **31**, 446 [1902].

Fleischl[1]) empfiehlt die zu prüfenden Lösung mit einer $NaNO_2$-Lösung zu versetzen und mit konz. Schwefelsäure zu unterschichten. Der grüne Ring ist charakteristisch. — Nach Masset[2]) versetzt man den Harn mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und gibt dann in einer Schale einige Kryställchen $NaNO_2$ zu. Grüne Färbung zeigt Bilirubin an. — Nach Biffi[3]) soll man im Harne durch Schwefelsäure und $BaCl_2$ einen Niederschlag erzeugen, diesen an der Nutsche sammeln, gut absaugen und in den noch feuchten Krystallkuchen ein Kryställchen Kaliumbichromat eindrücken. Charakteristische Farbenringe. — Nach Spalitta[4]) versetzt man 15 ccm der gallenfarbstoffhaltigen Flüssigkeit mit 5 ccm 50 proz. Salpetersäure und erwärmt in einer Porzellanschale am Wasserbade. Die Flüssigkeit wird bei 35—50° grün, dann blau, violett, rot, orange und schließlich bei 80° gelb.

Hupperts Probe[5]). Die bilirubinhaltige Flüssigkeit wird mit Kalkmilch oder $CaCl_2$ und Alkali gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und mit salz- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol ausgekocht. Die Flüssigkeit färbt sich grün.

Modifikation von Nakayama[6]): Man versetzt 5 ccm Harn mit der gleichen Menge einer 10 proz. $BaCl_2$-Lösung, zentrifugiert und kocht den Niederschlag mit dem folgenden Reagens: 99 T. 95 proz. Alkohol, 1 T. 4‰ $FeCl_3$ enthaltende Salzsäure. Grüne bis blaugrüne Färbung, welche auf Salpetersäurezusatz in Violett resp. Rot umschlägt. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 1 200 000.

Modifikation von L. Grimbert[7]). Man erwärmt den aus 10 ccm Harn mit $BaCl_2$ (und ev. Na_2SO_4) erzeugten Niederschlag mit 4 ccm 90 proz., 5 Volumproz. Salzsäure enthaltendem Alkohol am Wasserbade, läßt absitzen und versetzt die braune Flüssigkeit mit H_2O_2. Grüne Färbung: Gallenfarbstoff. Braune Färbung: Zersetzungsprodukte desselben.

Hammarstens[8]) Probe. Man kocht den Bilirubinkalk enthaltenden Niederschlag mit dem folgenden Reagens: Das Gemisch von 1 Vol. 25 proz. Salpetersäure und 19 Vol. 25 proz. Salzsäure wird, nachdem es gelb geworden ist, mit dem 4fachen Vol. Alkohol gemischt. Die Flüssigkeit wird bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen grün. Man kann die Probe mit dem Hammarstenschen Reagens auch direkt anstellen, indem man zu einigen Kubikzentimetern des Reagens einige Tropfen der Bilirubinlösung zusetzt.

P. Ehrlichs Reaktion[9]). Man versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem 5—6fachen Vol. Alkohol, filtriert und versetzt das Filtrat tropfenweise mit dem folgenden Reagens: 200 ccm konz. Salzsäure, Sulfanilsäure, 5 ccm 0,5 proz. $NaNO_2$-Lösung. Rote, bei weiterem Säurezusatz intensiv violettblaue Färbung. Wenn man die blaue Flüssigkeit mit Lauge unterschichtet, erhält man einen roten Ring, welcher die untere grüne und die obere blaue Schichte voneinander trennt.

Modifikation von Krokiewicz und Batko[10]). Eine 1 proz. Sulfanilsäure und eine 1 proz. $NaNO_2$-Lösung sollen getrennt aufbewahrt und nur vor dem Gebrauch in gleichen Mengen gemischt werden.

Modifikation von Fr. Pröscher[11]). Man verwendet anstatt Diazobenzolsulfosäure eine alkoholische Lösung von Diazoacetatophenon. Die mit viel Alkohol versetzten chloroformigen Lösungen des Bilirubins färben sich intensiv blau. Empfindlichkeitsgrenze: 1 : 60 000.

Modifikation von J. Plesch[12]). Man läßt einen Tropfen des zu untersuchenden Harnes am Filtrierpapier etwas eintrocknen und tropft auf den noch feuchten Fleck vom Gemisch der salzsauren Sulfanilsäurelösung und der $^1/_2$ proz. $NaNO_2$-Lösung einen Tropfen. Bei Gegenwart von Bilirubin treten in der Reihe grün, blau, dunkelrosa gefärbte Ringe auf.

---

[1]) E. Fleischl, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1875**, 561.

[2]) Masset, Répert. de Pharmacie **1879**, 58; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **9**, 142 [1880].

[3]) U. Biffi, Gazzetta degli Ospedali **1901**, Nr. 18; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **31**, 446 [1901].

[4]) F. Spalitta, Centralbl. f. Physiol. **18**, 91 [1904].

[5]) H. Huppert, Archiv f. Heilkunde **8**, 35, 467 [1867]. — J. Munk, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1898**, 361.

[6]) M. Nakayama, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 398 [1902].

[7]) L. Grimbert, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **22**, 487 [1906].

[8]) O. Hammarsten, Upsala Läkareförenings förhandlingar (N. F.) **4** [1898]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **28**, 310 [1899].

[9]) P. Ehrlich, Centralbl. f. klin. Medizin **5**, Nr. 45 [1883]; **8**, 593 [1887]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **14**, 336 [1885]; **17**, 444 [1887]; Charité-Annalen **1886**. — C. Fr. W. Krukenberg, Chem. Unters. z. wissensch. Medizin **1886**, 77; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **16**, 284 [1887].

[10]) A. Krokiewicz u. J. Batko, Wiener klin. Wochenschr. **1898**, 173; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **28**, 313 [1899].

[11]) Fr. Pröscher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 411 [1900].

[12]) J. Plesch, Budapesti orvosi ujság **5**, 537 [1907]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **37**, 861 [1908].

Rieglers Reaktion[1]). Wässerig alkalische Lösungen von Bilirubin oder Biliverdin geben mit Rieglers Reagens (5 g Nitranilin, 25 ccm Wasser, 2 ccm konz. Schwefelsäure; nach dem Auflösen 100 g Wasser + 25 ccm einer 12 proz. $NaNO_2$-Lösung. Auffüllen bis 500 ccm und im Dunkeln aufbewahren) einen rötlich violetten Niederschlag, welcher sich in Chloroform mit violetter oder roter Farbe löst. Der Harn wird mit Chloroform extrahiert. Der Auszug färbt sich mit dem Reagens bei Gegenwart von Spuren von Bilirubin oder Biliverdin orangerot.

Andere Farbenreaktionen: Man erwärmt die gallenfarbstoffhaltige Lösung mit Formalin. Smaragdgrüne Färbung; der Farbstoff wird von Chloroform und Äther aufgenommen[2]). Man versetzt die alkalische Lösung mit einigen Tropfen einer 5 proz. Quecksilbercyanürlösung in 10 proz. KOH. Spuren von Bilirubin zeigen sich durch schöne Rotfärbung der Flüssigkeit an, welche auf Essigsäurezusatz rasch verschwindet[3]).

Der gallenfarbstoffhaltige Harn wird mit Fuchsin orangerot[4]), mit schwacher Methylenblaulösung zart grün[5]), mit Methylviolett rot[6]).

Quantitative Bestimmung: Nach A. Jolles. Man versetzt 10 ccm Galle mit 5 ccm Chloroform und tropfenweise so lange mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung, bis die ursprünglich braune Farbe ins Grüne umschlägt. Der Gehalt an Bilirubin wird auf Grund der folgenden Gleichung berechnet:

$$C_{32}H_{36}N_4O_6 + 4\,J + 2\,H_2O = C_{32}H_{36}N_4O_8 + 4\,HJ$$ [7]).

Nach Gilbert, M. Herscher u. S. Posternak[8]). Man verdünnt die zu untersuchende Flüssigkeit (Serum) so weit mit künstlichem Serum, bis die Grenze der Empfindlichkeit der Gmelinschen Reaktion erreicht wird. Diese soll einer Konzentration von 1 : 40 000 entsprechen, woraus der Bilirubingehalt der ursprünglichen Lösung sich berechnen läßt.

Nach Bouma[9]). Man versetzt 10 ccm des frischen ikterischen Harnes mit 2 ccm einer 20 proz. $CaCl_2$-Lösung und setzt tropfenweise Ammoniak bis zur nahezu sauren Reaktion zu. Man sammelt den Niederschlag durch Zentrifugieren, wäscht mit Wasser, zentrifugiert fest und versetzt mit 5 ccm des folgenden Reagens: 1,5 g Ferrichlorid, 1 l Salzsäure (spez. Gew. 1,15) (vor dem Gebrauch mit dem 4 fachen Vol. abs. Alkohol zu mischen). Man vergleicht die Intensität der Grünfärbung mit einer empirischen Skala.

Spektrophotometrisch: A = 0,001513 (im roten Bezirke des Spektrums)[10]) resp. 0,0552[11]). Diese Zahlen können nicht als endgültige betrachtet werden, da genaue Angaben über das Spektralgebiet fehlen.

Physiologische Eigenschaften: Das mit der Galle abgesonderte Bilirubin wird aus dem Darme zum geringeren Teil wieder resorbiert und gelangt dann in der Leber wieder zur Ausscheidung. Der größere Teil wird im Darme zu Urobilin (Stercobilin) umgewandelt und verläßt den Organismus als solches mit dem Kot und Harn. Ist der Abfluß der Galle gehindert, so gelangt mit den übrigen Gallenbestandteilen auch Bilirubin in größeren Mengen in die Blutbahn und färbt das Blutplasma, die verschiedensten Gewebe, Gewebssäfte, Sekrete, Exkrete, Trans- und Exsudate gelb. Es kommt zuweilen auch zur krystallinischen Ausscheidung (im Fettgewebe von Neugeborenen, im Harnsediment).

---

[1]) E. Riegler, Wiener med. Blätter **1899**, Nr. 12; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **29**, 327 [1900].

[2]) A. Gluzinski, Wiener klin. Wochenschr. **1897**, Nr. 52; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **27**, 446 [1898].

[3]) P. Tropani, La semaine médicale **1905**, Nr. 52; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 455 [1907].

[4]) F. Baudouin, La semaine médicale **22**, 398 [1903]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 444 [1904].

[5]) Monckton, Brit. med. Journ. **1902** (Okt.); Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 445 [1904].

[6]) Duncan, Brit. med. Journ. **1903** (Febr.); Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **33**, 445 [1904].

[7]) Vgl. dagegen J. L. W. Thudichum, Journ. f. prakt. Chemie **61**, 568 [1900].

[8]) A. Gilbert, M. Herscher u. S. Posternak, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 530, 1587 [1903].

[9]) J. Bouma, Deutsche med. Wochenschr. **1904**, 881.

[10]) A. Vossius, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **11**, 426 [1878].

[11]) C. Vierordt, Die Anwendung des Spektralapparates usw. Tübingen 1873. — Friedr. Müller, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **22**, 565 [1893].

Es ist nicht ungiftig (Bouchard)[1]). Kaninchen werden durch 26—103 mg pro kg Körpergewicht getötet[2]). Andere Autoren fanden das Bilirubin weit weniger giftig[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Dunkelrote, an beiden Enden schief abgeschnittene breite Säulen oder keulenförmige Krystalle (aus Dimethylanilin)[4]). Wetzsteinförmige Krystalle (aus Chloroform beim Einengen der Lösung)[4]). Pleochromatische Krystalle des mono- oder triklinischen Systems (aus Chloroform oder Chloroform-Dimethylanilin)[5]). Dunkelrotes, amorphes Pulver (aus Chloroform mit Alkohol gefällt).

Unlöslich in Wasser, Alkohol und Säuren (auch Gallensäuren)[6]), schwer löslich in Äther, Benzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Glycerin, löslich in Chloroform (1 : 567)[4]), in Dimethylanilin (kalt 1 : 112,6, siedend 1 : 30,9)[4]), in Benzoesäureäthylester und Benzoesäureisoamylester[7]), leicht löslich in Alkalien unter Salzbildung.

Die Lösungen sind goldgelbbraun. Im Absorptionsspektrum liegt kein charakteristischer Streifen, die Extinktion nimmt vom äußersten Rot bis gegen Violett ununterbrochen zu[8]).

Das Bilirubin läßt sich aus seinen neutralen Lösungen mit Ammonsulfat, weniger gut mit Ammoniumchlorid aussalzen. Es wird aus den alkalischen Lösungen durch CO_2 ausgefällt[5]).

In alkalischer Lösung wird das Bilirubin (resp. Bilirubinat) beim Stehen an der Luft zu Biliverdin (Biliverdinat) oxydiert, es entsteht jedoch nur unter gewissen Umständen[9]) ein einheitliches Produkt. Das freie Bilirubin wird an der Luft nur bei langem Erhitzen oxydiert[10]). Bei der Oxydation durch Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht die mit dem Imid der dreibasischen Hämatinsäure identische Biliverdinsäure[11]). Durch J wird das Bilirubin in ein grünes Produkt umgewandelt, welches von A. Jolles[12]) als ein Oxydationsprodukt (Biliverdin), von J. L. W. Thudichum[13]) aber als Additionsprodukt aufgefaßt wird. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium, schwerer durch Na-Amalgam oder Zinn und Salzsäure entsteht zunächst Hydrobilirubin[14]). Beim Destillieren mit Zinkstaub entweichen nach Köster[15]) Blausäure und Pyridin. Im Destillate haben Orndorff und Teeple[5]) Hämopyrrol nachgewiesen. Unterschiede im Verhalten des Bilirubins können durch die Polymerisation dieses Körpers bedingt sein. Das Bilirubin wird schon bei 10° durch überschüssiges Alkalicarbonat an der Luft, noch rascher bei Zusatz von Na_2O_2 weitgehend aufgespalten unter Bildung von beträchtlichen Mengen ätherlöslicher Säuren, hauptsächlich Hämatinsäure[16]).

Verbrennungswärme (bezogen auf 1 g des bei 115° getrockneten Bilirubins) bei konstantem Druck

5914,8 cal. (Berthelot und Andrée)[17]),
5885 „ (Stohmann)[18]),
5889 „ (Berthelot und Landrieu)[19]).

Bildungswärme 1091 cal.[19]). Mit kochender Lauge wird unter Bildung eines fäkalartig riechenden Stoffes NH_3 abgespaltet[20]). Schmelzp. 192—192,8°[21]).

---

1) Bouchard, Leçons sur les autointoxications dans le maladies. Paris 1887; zit. nach E. Stadelmann, Zeitschr. f. Biol. **34**, 57, Jubelb. f. Prof. W. Kühne, [1897].

2) J. de Bruin, Academisch Proefschrift Amsterdam 1889; Centralbl. f. klin. Medizin **11**, 491 [1890]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **20**, 271 [1891].

3) Plaesterer, Diss. Würzburg 1890. — D. Rywosch, Diss. Dorpat 1891.

4) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 314 [1898].

5) W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Amer. Chem. Journ. **33**, 215 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1253. — Vgl. auch Fr. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 731 [1908].

6) A. Dastre u. N. Floresco, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **49**, 306, 813 [1897].

7) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 294 [1906].

8) C. Vierordt, Quantitative Spektralanalyse usw. Tübingen 1876. S. 73.

9) E. Niethammer, Diss. Tübingen 1907; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **38**, 462 [1909].

10) A. Dastre u. N. Floresco, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **49**, 306 [1897].

11) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 677 [1899].

12) A. Jolles, Archiv f. d. ges. Physiol. **75**, 446 [1899].

13) J. L. W. Thudichum, Journ. f. prakt. Chemie **61**, 568 [1900].

14) R. Maly, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 77 [1872].

15) B. Köster, Diss. Rostock 1901; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**, 518 [1903].

16) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 63 [1909].

17) M. Berthelot u. G. Andrée, Annales de Chim. et de Phys. [6] **22**, 33 [1891].

18) F. Stohmann, Journ. f. prakt. Chemie **44**, 353 [1891].

19) F. Berthelot u. Ph. Landrieu, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 457 [1907].

20) F. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 732 [1908].

21) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1275 [1902].

Derivate:

Ca-Salz.[1]

Mol.-Gewicht 610,4.

Zusammensetzung: 62,91% C, 5,62% H, 9,18% N, 6,57% Ca, 15,72% O.

$(C_{16}H_{17}N_2O_3)_2Ca$.

Vorkommen: In den Gallensteinen besonders reichlich bei Rindern.

Darstellung: Man versetzt eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von Bilirubin mit $CaCl_2$ und wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in Wasser und organischen Solvenzien; es wird durch Mineralsäuren zersetzt.

Monobrombilirubin (?).[2]

Blaues Bromierungsprodukt des Bilirubins, entstanden durch die Einwirkung von Bromdämpfen auf Bilirubin. Bromgehalt 35,30%. Die alkalische Lösung wird auf NH_3-Zusatz violett.

Dibrombilirubin (?).[2]

Violettes, in Alkohol mit intensiv violetter Farbe lösliches Bromierungsprodukt des Bilirubins.

Tribrombilirubin.[2][3]

Mol.-Gewicht 809,1.

Zusammensetzung: 47,46% C, 4,11% H, 6,93% N, 29,64% Br, 11,87% O.

$C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$.

Darstellung: Man behandelt das in abs. Chloroform gelöste Bilirubin mit einer Lösung von Brom in Chloroform, löst die schwarzen Klumpen in Alkalien und fällt mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzblaues, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, löslich (mit violetter Farbe) in verdünntem Alkohol (die Lösung wird beim Kochen mit konz. Alkalilauge oder Alkalicarbonaten grün) und konz. Schwefelsäure (mit feurig grüner Farbe), leicht löslich in Alkohol und Äther (mit dunkelblauer Farbe). Die blaue ammoniakalische Lösung wird auf Zusatz von Chlorzink grasgrün, mit einem Streifen rechts von *C*. Bei 100 ° wird Br abgegeben. Bei der Entbromung mit NaOH entsteht Biliverdin, bei der Reduktion mit Na-Amalgam wird Hydrobilirubin geliefert.

Körper $C_{32}H_{34}BrN_2O_6$ (?) und Körper $C_{18}H_{36}Br_3N_2O_2$ (?)

wurden von R. Köster[1]) als ein blaues und ein rotes Bromierungsprodukt des Bilirubins beschrieben.

Tetrachlorbilirubin.[2]

Soll bei der Einwirkung von Chlor auf Bilirubin entstehen.

Acetophenondisazobilirubin.[4]

Mol.-Gewicht 848,5.

Zusammensetzung: 67,89% C, 5,70% H, 13,21% N, 13,20% O.

$C_{32}H_{34}N_4O_6(C_8H_7N_2O)_2$.

Darstellung: Nach Pröscher[5]). Man versetzt die mit Alkohol verdünnte und mit Salzsäure stark angesäuerte chloroformige Lösung des Bilirubins so lange mit einer Lösung von Diazoacetophenon (bereitet aus Aminoacetophenon durch Diazotieren), bis ein Tropfen der Flüssigkeit am Fließpapier mit einem Tropfen des Reagens sich nicht stärker färbt. Man gießt das Gemisch in viel sehr verdünnte wässerige Salzsäure und extrahiert die Lösung mit Chloro-

---

[1]) R. Köster. Inaug.-Diss. Rostock 1901; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**, 518 [1903].

[2]) J. L. W. Thudichum, Journ. Chem. Soc. [2] **13**, 389 [1905]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **5**, 195 [1876].

[3]) R. Maly, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Naturw. Kl.) **72**, Abt. II, 517 [1875]; Annalen d. Chemie u. Pharmazie **181**, 106 [1876].

[4]) W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Amer. Chem. Journ. **33**, 215 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1253.

[5]) F. Pröscher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 411 [1900]. Als Acetophenonazobilirubin beschrieben.

form. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich das Produkt in mikroskopischen Krystallen aus. Umkrystallisieren aus Chloroform.

Nach Orndorff und Teeple. Wie das Tribrombenzoldisazobilirubin, mit saurem Acetophenondiazoniumsulfat [1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fuchsinartige Nädelchen (aus verdünnter Salzsäure)[2]). Lange, keilförmige, trikline, pleochroitische Platten (aus CS_2). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure (blau), in Alkali (grün), in NH_3 (violett-rot), leicht löslich in Äthyl- und Amylalkohol (rot)[2]) und CS_2 [1]).

Charakteristische Spektralerscheinungen [2]).

Acetophenonmonoazobilirubin.[1])

Mol.-Gewicht 718,4.

Zusammensetzung: 66,81% C, 5,89% H, 11,70% N, 15,59% O.

$$C_{32}H_{35}N_4O_6(C_8H_7N_2O).$$

Bildung: Als Nebenprodukt bei der Darstellung der entsprechenden Diazoverbindung in geringer Menge. Unlöslich in CS_2, wenig löslich in Chloroform, löslich in Alkohol (rot, bei Gegenwart von Alkali bräunlich). Gibt mit konz. Salzsäure purpurrote Färbung.

Tribrombenzolmonoazobilirubin.[1])

Mol.-Gewicht 913,1.

Zusammensetzung: 49,94% C, 4,09% H, 9,21% N, 26,26% Br, 10,52% O.

$$C_{32}H_{35}N_4O_6(C_6H_2N_2Br_3).$$

Bildung und Darstellung: Nebenprodukt bei der Darstellung der entsprechenden Diazoverbindung. Wird durch Extraktion mit Essigester gereinigt.

Fast unlöslich in Essigester, Chloroform, wenig löslich in Alkohol, löslich in Alkalien mit roter Farbe.

Tribrombenzoldisazobilirubin.[1])

Mol.-Gewicht 1253,9.

Zusammensetzung: 42,11% C, 3,05% H, 8,94% N, 38,24% Br, 7,66% O.

$$C_{32}H_{34}N_4O_6(C_6H_2N_2Br_3)_2.$$

Darstellung: Man behandelt die mit Alkohol versetzte Lösung des Bilirubins in Chloroform mit einer wässerigen Lösung von saurem Tribrombenzoldiazoniumsulfat und so viel Alkohol, daß eine gleichmäßige Lösung gebildet wird. Es bildet sich stets auch die entsprechende Monoazoverbindung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Fast schwarze, bronzeglänzende Krystall rosetten (aus Eisessig). Leicht löslich in Eisessig und Essigester. Bei 112° wird Essigsäure und Br abgegeben.

Nitrierungsprodukt $C_9H_9NO_4$ (?).[3])

Durch Salzsäure in Flocken ausfällbar.

Cu-haltiges Produkt (?) von Laidlaw.[4])

Entsteht beim Kochen des Bilirubins mit Cu-haltigem NH_3. In Alkohol mit grüner, in saurem Alkohol mit purpurroter Farbe löslich.

β-Bilirubin.[5])

Ein Gemisch der Farbstoffe, welche sich aus dem Chloroformextrakt des mit Säure behandelten Gallensteinpulvers beim Einengen nicht, sondern nur nach Alkoholzusatz ausscheiden. Es enthält u. a. einen Cl-haltigen Körper, welcher sich aus Bilirubin durch die langdauernde Einwirkung von Chloroform bildet.

---

[1]) W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Amer. Chem. Journ. **33**, 215 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1253.

[2]) Fr. Pröscher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 411 [1900].

[3]) B. Köster, Inaug.-Diss. Rostock 1901; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **32**, 518 [1903].

[4]) P. P. Laidlaw, Journ. of Physiol. **31**, 464 [1904].

[5]) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **47**, 294 [1906].

Choleglobine.[1])

Gelb-orange-blutrot gefärbte Schollen, welche sich beim Pferde an der Stelle des in die Unterhautbindegewebe injizierten Blutes, Blutkörperchenbreies oder Hämoglobins bilden. Sie werden von Latschenberger als Zwischenglied bei der Umwandlung des Hämoglobins in Bilirubin aufgefaßt und stehen dem Hämatoidin nahe.

Biliverdin.

Mol.-Gewicht 302,2.

Zusammensetzung: 63,54% C, 6,00% H, 9,27% N, 21,18% O.

$(C_{16}H_{18}N_2O_4)_x$.

Vorkommen: In der grün gefärbten Galle verschiedener Tiere neben Bilirubin, besonders bei Vögeln, und zwar bei alkalischer Reaktion der Galle als Na-Biliverdinat, bei neutraler oder saurer Reaktion frei[2]). Im Darminhalt, zuweilen auch im Mageninhalt. In Kalomelstühlen[3]). In Gallensteinen[4]), im ikterischen Harne neben Bilirubin. Im Überzug der Hundeplacenta[5]). Es wurde auch im Gehäuse einer Reihe von Mollusken[6]), in der Schale mancher Vögeleier[7]) und in einem sarkomartigen Tumor der Chorioidea[8]) nachgewiesen.

Bildung: Bei der gelinden Oxydation des Bilirubins z. B. beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft. Beim Verdunsten einer Lösung von Bilirubin in Chloroform. Bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf Bilirubin; beim Aufbewahren des Bilirubins. Bei der Gmelinschen Reaktion des Bilirubins, als erstes Oxydationsprodukt. Die Grünfärbung von Bilirubinlösungen erfolgt auch durch Na_2O_2 [9]), J [10]), Br [11]), Ammonpersulfat[12]) usw., sowie beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure[13]).

Aus Kathämoglobin durch H_2O_2 und $(NH_4)_2S$ (?)[14]).

Darstellung: Man läßt Bilirubin in alkalischer Lösung bis zur Grünfärbung stehen, zersetzt das Na-Biliverdinat und fällt das Biliverdin mit Salzsäure, löst den isolierten Niederschlag in Alkohol und läßt diesen verdunsten[15]).

Man mischt trocknes Bilirubin mit Na_2O_2, tropft Wasser hinzu, neutralisiert mit Salzsäure und wäscht die Fällung säurefrei[9]).

Man versetzt die chloroformige Lösung vom genau abgewogenen Bilirubin mit der berechneten Menge Hüblscher Jodlösung, wäscht die Chloroformlösung mit verdünnter Salzsäure jodfrei und läßt verdunsten[10]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzgrünes, amorphes oder undeutlich krystallinisches Pulver[16]). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, schwer löslich in Chloroform, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, alkoholhaltigem Chloroform, Eisessig mit blaugrüner, in saurem Methyl- und Äthylalkohol, CS_2 und Benzol mit grasgrüner resp. saftgrüner, in Alkalien mit grüner oder braungrüner Farbe[10]). Die Lichtextinktion nimmt im Absorptions-

---

1) J. Latschenberger, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Naturw. Kl.) **97**, Abt. IIb, 15 [1888].

2) A. Dastre u. N. Floresco, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **49**, 306, 813 [1897].

3) J. Zawadezki, Towarzystwa lekarstrego Warszawszkiego **83**, 529; Wratsch **1887**, Nr. 15; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **17**, 289 [1888].

4) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 63 [1909].

5) C. Etti, Österreich. Vierteljahrsschr. f. wissenschaftl. Veterinärkunde **1871**, 36; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **2**, 287 [1873].

6) C. Fr. W. Krukenberg, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1883**, 758.

7) C. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 606 [1878]. — C. Fr. W. Krukenberg, Verhandl. d. physikal.-med. Sektion in Würzburg **17**, 109 [1884].

8) E. Bock, Archiv f. pathol. Anat. **91**, 442 [1883].

9) L. Hugounenq u. M. Doyon, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **48**, 430 [1896].

10) A. Jolles, Archiv f. d. ges. Physiol. **75**, 446 [1899]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 83 [1899].

11) H. Capranica, Gazzetta chimica ital. **11**, 430 [1881]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **11**, 312 [1882].

12) L. Hugounenq, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 92 [1901].

13) Hupperts Probe.

14) W. J. Dilling, Atlas der Krystallformen und Absorptionsbänder der Hämochromogene. Stuttgart 1910.

15) Städeler, Vierteljahrsschr. d. Züricher naturforsch. Gesellschaft **8**, 1 [1863]; zit. nach Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie. Berlin 1881. S. 294.

16) E. Niethammer, Diss. Tübingen 1907.

spektrum vom Rot nach Violett hin ständig zu und ist zwischen G und H 10 mal stärker als bei A [1]).

Das Biliverdin ist ein leicht zersetzlicher Körper, überschüssiges Alkalicarbonat und Luftsauerstoff bewirken schon bei 10° eine weitgehende Aufspaltung [2]).

Bei der vorsichtigen Oxydation entstehen Bilicyanin und Choletelin, bei der Unterschichtung salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure entstehen dieselben Farbenringe (von Blau an) wie bei der Gmelinschen Reaktion des Bilirubins.

Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht die mit dem Imid der dreibasischen Hämatinsäure identische Biliverdinsäure [3]).

Bei der Reduktion mit Ammonsulfid entsteht ein wieder oxydierbarer brauner Farbstoff [4]).

Bei der Reduktion mit Na-Amalgam oder Zn und Salzsäure entsteht Hydrobilirubin [5]).

Bei der Reduktion mit Zn-Pulver oder nascierendem HJ wird Hämopyrrol geliefert [6]).

Das Biliverdin gibt mit Rieglers Reagens die beim Bilirubin angeführte Reaktion.

Derivate:

Ca-Salz.

Vorkommen: In den Gallensteinen.

Darstellung: Man versetzt die alkoholische Lösung des Biliverdins mit NH_3 und $CaCl_2$. Dunkelgrüner Niederschlag.

Cholecyanin (Bilicyanin, Choleverdin). [7])

Bildung: Bei der Oxydation des Bilirubins und Biliverdins mit verschiedenen Oxydationsmitteln. Bei der Gmelinschen Reaktion als zweites Umwandlungsprodukt des Bilirubins. Aus Biliverdin mit Formalin [8]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Amylalkohol, Äther, Chloroform, in verdünnten wässerigen Säurelösungen, leicht löslich in wässerigen und alkoholischen Alkalilösungen und starken Säuren, sehr leicht löslich bei Gegenwart von Säure in Alkohol, Amylalkohol, Äther, Chloroform.

Die neutralen oder schwach sauren Lösungen sind blaugrün-stahlblau und zeigen eine schöne Fluorescenz. Die alkalische Lösung ist grün und fluoresciert kaum. Die Lösungen in verdünnten Säuren sind schön rot, die stark sauren violettblau. Absorptionsspektrum: zwei Streifen an beiden Seiten der Linie D.

Choletelin. [9]) [10])

$C_{32}H_{36}N_4O_{12}$ (?).

Vorkommen: Im normalen Harn (?).

Bildung: Bei der Oxydation des Bilirubins, Biliverdins oder Bilicyanins beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft oder durch Oxydationsmittel. Endprodukt bei der Gmelinschen Gallenfarbstoffreaktion.

Darstellung: Man behandelt das in Alkohol suspendierte Bilirubin mit salpetriger Säure und fällt die Lösung mit Wasser [9]).

---

1) C. Vierordt, Zeitschr. f. Biol. **10**, 42 [1874].

2) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **59**, 63 [1909].

3) W. Küster, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 677 [1899].

4) J. B. Heycraft u. H. Scofield, Zeitschr. f. physiol. Chemie **14**, 173 [1899].

5) R. Maly, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 77 [1872].

6) W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Amer. Chem. Journ. **33**, 215 [1905]; Chem. Centralbl. **1905**, II, 1253.

7) M. Jaffé, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1868**, 241. — H. Fudakowski, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1869**, 129. — A. Heynsius u. J. F. F. Campbell, Archiv f. d. ges. Physiol. **4**, 520 [1871]. — R. Maly, Hermanns Handb. d. Phys. Leipzig 1871. **5**, II. Teil, 164.

8) A. Gluzinski, Wiener klin. Wochenschr. **1897**, Nr. 52; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **27**, 446 [1898]. — V. Arnold, Przeglad lekarski **37**, Nr. 36; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **29**, 328 [1900].

9) R. Maly, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Naturw. Kl.) **57**, Abt. II [1868]; **59** [1869]. Ursprünglich $C_{16}H_{18}N_2O_6$ angegeben.

10) A. Heynsius u. J. F. F. Campbell, Archiv f. d. ges. Physiol. **4**, 497 [1871].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes, braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Mineralsäuren; wenig löslich in Chloroform, Äther; löslich in Essigsäure, in Alkalien und Alkalicarbonaten.

Die Lösungen sind gelbrot-braun, ohne Fluorescenz (Unterschied von Urobilin). Absorptionsspektrum des mittels Salpetersäure dargestellten Choletelins: ein schwacher Streifen zwischen *b* und *F* [1]).

Bei der Reduktion entsteht Hydrobilirubin [2]).

Bilixanthin. [3])

$C_{16}H_{10}O_6N_2$ (?).

Bildung: Bei der Oxydation von Bilirubin in Chloroform durch 6 Atome Jod in Form einer Hüblschen Jodlösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelb. Unlöslich in CS_2, fast unlöslich in Mineralsäuren, teilweise löslich in Äther, Amylalkohol, Alkalien und Alkalicarbonaten; löslich in Alkohol (auch bei Gegenwart von Mineralsäuren) und Chloroform. Es soll das Endprodukt bei der Gmelinschen Reaktion darstellen.

Stokvis' reduzierbarer Stoff. [4])

Vorkommen: In den Gallensteinen des Menschen und des Rindes. Im Harne von Tieren beim Hungern, Ikterus, Fieber.

Bildung: Bei der intensiven Oxydation von Bilirubin als Nebenprodukt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Farblos oder hellgelb. Unlöslich in Äther, Chloroform; leicht löslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Alkalien und Säuren. Es wird durch Bleisalze und NH_3 gefällt.

Die alkalische Lösung läßt sich mit $(NH_2)_2S$, Zucker oder Sn zu einer rosaroten Flüssigkeit reduzieren.

Biliprasin. [5])

Vorkommen: In Rinder- und Kaninchengalle. In Gallensteinen.

Bildung: Vielleicht aus Bilirubin durch eine Oxydase der Leber. Bei der Oxydation des Bilirubins zu Biliverdin als Zwischenprodukt (?) [6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Eine noch nicht hinreichend untersuchte, dem Bilirubin ähnliche Substanz. Die reingrüne alkoholische Lösung wird auf Alkalizusatz braun (Bildung von Biliprasinat) [6]).

Choleprasin. [7])

Vorkommen: In Gallensteinen vom Rinde.

Darstellung: Man extrahiert den feingepulverten Gallenstein mit Eisessig, destilliert den Eisessig im Vakuum ab, gießt den Rückstand in viel Wasser, dem man ein wenig NH_3 zusetzt, wäscht den entstehenden Niederschlag säurefrei und trocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Voluminöser, amorpher, grüner Niederschlag. Schwefelhaltig. Unlöslich in Alkohol. Löslich in NH_3, in Eisessig (nur feucht). Es wird aus der ammoniakalischen Lösung von Schwermetallsalzen gefällt. Es liefert bei der Oxydation keine Hämatinsäuren, bei der Reduktion mit Zinkstaub wird die Pyrrolreaktion erhalten.

---

1) B. J. Stokvis, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1873**, 211, 449.
2) L. Liebermann, Archiv f. d. ges. Physiol. **11**, 181 [1875].
3) A. Jolles, Monatshefte f. Chemie **20**, 295 [1899]; Archiv f. d. ges. Physiol. **75**, 460 [1899].
4) B. J. Stokvis, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1872**, 31.
5) Städeler, Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Gesellschaft in Zürich **8**, 1 [1863]; zit. nach F. Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie. Berlin 1881. S. 319.
6) A. Dastre u. N. Floresco, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **49**, 306, 813 [1897].
7) W. Küster, Zeitschr. f. physiol. Chemie **17**, 294 [1906].

Bilifuscein.

$C_{16}H_{20}N_2O_4$ (?)[1] oder $C_{64}H_{96}N_7O_{14}$ (?)[2].

Darstellung: Reichliche Mengen von gepulvertem menschlichen Gallenstein werden mit Äther extrahiert, mit Wasser und Salzsäure, dann wieder mit Wasser gewaschen und mit Chloroform mehrere Wochen lang extrahiert. Man entzieht den Farbstoff dem Chloroform mit abs. Alkohol, dampft die alkoholische Lösung ein, löst den Rückstand in Chloroform und fällt mit Äther. Ausbeute aus 4 kg Gallenstein 12 g.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzgrüne, poröse Substanz. Unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Äthyläther, Benzol, Nitrobenzol, wenig löslich in Chloroform, Methyl-, Amylalkohol, Aceton; löslich in Äthylalkohol, gut löslich in Eisessig, Naphthalin, Dimethylanilin, Pyridin und Alkalien.

Absorptionsstreifen fehlen. Die Gallenfarbstoffreaktionen fallen negativ aus.

Bilihumin.[3]

Amorpher Rückstand der Gallensteine nach dem Ausziehen derselben mit Chloroform, Alkohol, Äther. Gmelins Probe fällt mit der Substanz negativ aus.

Bilipurpurin[4] (Cholehämatin).[5]

Vorkommen: In der Galle von Rind und Schaf[4][5]. Identisch mit Phylloerythrin[6].

Hydrobilirubin.

Mol.-Gewicht 592,4 (?)
Zusammensetzung: 64,82% C, 6,81% H, 9,46% N, 18,91% O (?)

$C_{32}H_{40}N_4O_7$ (?)[7][8].

Vorkommen: In den Faeces, manchmal auch in der Blasengalle. Im Überzug der Hundeplacenta[9].

Bildung: Aus Bilirubin oder Biliverdin, durch lange Einwirkung von Na-Amalgam[7] oder anderen reduzierenden Mitteln; bei der Reduktion durch Fäulnisbakterien und andere Mikroorganismen[10] im Darme (?), unter Umständen auch in der Gallenblase (?).

Darstellung: Man versetzt die 2—4 Tage lang reduzierte hellbraun gewordene Lösung von Bilirubin oder Galle mit Salzsäure und reinigt die ausgefällten rotbraunen Flocken durch wiederholtes Auflösen in NH_3 und Fällen mit Salzsäure[7].

Quantitative Bestimmung: Spektrophotometrisch[11].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ein dem Urobilin sehr ähnlicher, jedoch mit diesem nicht identischer[12], amorpher dunkelrotbrauner Farbstoff. Wahrscheinlich kein chemisches Individuum[13].

Wenig löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, Ätheralkohol, Chloroform, Alkalien, Ammoniak. Die neutralen Lösungen sind rosa-braunrot, die alkalischen Lösungen sind braun

---

1) Städeler, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **132**, 323 [1864].
2) L. von Zumbusch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **31**, 446 [1900].
3) Städeler, vgl. F. Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie. Berlin 1881. S. 320.
4) W. F. Löbisch u. M. Fischler, Monatshefte f. Chemie **24**, 335 [1903].
5) Ch. MacMunn, Journ. of Physiol. **6**, 22 [1885].
6) L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **43**, 207 [1904]; **45**, 466 [1905].
7) R. Maly, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 77 [1872].
8) John Abel, Monatshefte f. Chemie **11**, 61 [1890]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **20**, 275 [1891].
9) C. Etti, Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **2**, 287 [1873].
10) A. Beck, Wiener klin. Wochenschr. **1895**, Nr. 35.
11) C. Vierordt, Die quantitative Spektralanalyse usw. Tübingen 1876; Zeitschr. f. Biol. **9**, 161 [1873]; **10**, 34 [1874]; **11**, 187 [1875].
12) A. E. Garrod u. F. Gowland-Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 112 [1896]; **22**, 451 [1898].
13) W. R. Orndorff u. J. E. Teeple, Amer. Chem. Journ. **33**, 215 [1905].

und werden auf Säurezusatz rot. Die ammoniakalischen Lösungen fluorescieren auf $ZnCl_2$-Zusatz granat-rosarot-grün. Die Erscheinung verschwindet auf Säurezusatz.

Das Absorptionsspektrum ist dem des Urobilins sehr ähnlich, doch fehlt das sogenannte „*E*-Band“ [1]).

Urobilinogen.[2])

Vorkommen: Im frischen Harn, als normaler Bestandteil[3])[4]). Regelmäßig in den Faeces und in der menschlichen Blasengalle, wenn der Abfluß der Galle in den Darm nicht gestört ist[5]). Im Harne mit Ehrlichs Reagens nachweisbar bei Pneumonie vor der Krise, bei der Resorption pleuritischer Exsudate[6]).

Darstellung: Man extrahiert den mit Essigsäure angesäuerten frischen Harn im Dunkeln mit Chloroform, Äther, Amylalkohol oder Essigäther[2]). Man extrahiert den aus dem Harn durch Sättigen mit Ammonsulfat erhaltenen Niederschlag mit Alkohol[4]).

Nachweis in den Faeces: Der Kot wird mit Ligroin extrahiert, dann mit Alkohol erschöpft und die alkoholische Lösung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd versetzt[5]).

Quantitative Bestimmung: Saillat[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Ein sehr unbeständiger farbloser Körper, welcher sich an der Luft und im Lichte sehr rasch zu Urobilin umwandelt[3]). Diese Umwandlung wird durch Säuren, Alkalien, besonders NH_3, ferner durch organische Solvenzien, J, Salpetersäure, Permanganat beschleunigt.

Es färbt sich mit Diazobenzolsulfosäure orange, nach Zusatz von NH_3 citronengelb[4]), mit p-Dimethylaminobenzaldehyd rot (Ehrlichs Reaktion)[4]), mit einem typischen Absorptionsband zwischen *D* und *E* [7]).

Urobilin[8]) (Stercobilin).[9])

Zusammensetzung: 63,69—63,81% C, 7,73—8,20% H, 4,02—4,22% N, 23,77 bis 24,56% O [1]).

Vorkommen: Im Harne nach einigem Stehen desselben an der Luft und im Lichte, 30—130 mg in der Tagesmenge bei normalen Menschen. Reichlicher bei Fieber, Zerstörung von Blutfarbstoff, Resorption von Blutergüssen, in der letzten Zeit der Schwangerschaft und nach dem Absterben der Frucht[10]), spärlicher beim Hungern[11]). In der Galle, im Darminhalt und in den Faeces[9]). In der Kuhmilch[12]). Im Blute menschlicher Leichen[13]). In pathologischen Fällen (Urobilinikterus) im Blute, in der Cerebrospinalflüssigkeit, in Ascitesflüssigkeiten[14]). In manchen roten Schnecken (?)[15]).

Bildung: Das Urobilin steht mit dem Bilirubin in genetischem Zusammenhang, es kann jedoch nicht aus diesem oder aus Hydrobilirubin durch Hydratation oder Reduktion entstehen[16]). Das Urobilin resp. sein Chromogen soll sich nach Gilbert und Herscher[17]) aus Bilirubin oder

---

[1]) A. E. Garrod u. F. Gowland-Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 112 [1896]; **22**, 451 [1898].

[2]) Saillat, Revue de méd. **17**, Nr. 2 [1897]; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **35**, 673 [1897].

[3]) E. Deroide, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **50**, 302 [1898].

[4]) A. Eichholz, Journ. of Physiol. **14**, 326 [1893].

[5]) Tokuye Kimura, Deutsches Archiv f. klin. Medizin **79**, 274 [1903].

[6]) P. Ehrlich, Centralbl. f. klin. Med. 8, 593 [1886]; Jahresber. über die Fortschritte d. Tierchemie **17**, 444 [1888].

[7]) M. Neubauer, Sitzungsber. d. Gesellschaft f. Morphologie. München, 21. Juli 1903; zit. nach F. Müller, Oppenheimers Handb. d. Biochemie **1**, 737 [1908].

[8]) M. Jaffé, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1868**, 241; Archiv f. pathol. Anat. **47**, 405 [1869].

[9]) Vanclair u. Masius, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **9**, 369 [1871].

[10]) C. Merletti, Centralbl. f. Gynäkol. **1902**, 417.

[11]) Frd. Müller, Jahresber. d. Schles. Gesellschaft f. vaterl. Kultur **15**, I [1892]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **22**, 565 [1893].

[12]) A. Desmoulier u. E. Gautrelet, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 632 [1903].

[13]) U. Biffi, Folia hämatologica **4**, 533 [1907].

[14]) Louis Lemaire, Thèse de Paris 1905. S. 202; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**, 402 [1906].

[15]) L. Dor, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 54 [1902].

[16]) A. E. Garrod u. F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 125 [1896].

[17]) A. Gilbert u. M. Herscher, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 795 [1902].

Serochrom durch die Tätigkeit der Nierenzellen bilden. Nach Lemaire[1]) dagegen soll es sich physiologisch nur in den oberen Teilen des Darmes, pathologisch auch in anderen Geweben bilden. Nencki und Rotschy[2]) unterscheiden zwischen aus Blutfarbstoff und aus Bilirubin gebildetem Urobilin. Aus Urobilinogen sehr leicht durch Licht, besonders durch violette Strahlen, oder durch Salpetersäure[3]). Durch Sauerstoff (H_2O_2, altes Terpentinöl, Jodtinktur)[4]).

Darstellung: Nach M. Jaffé[5]). Der aus dem Harn (am besten Fieberharn) durch Fällung mit Bleiessig gewonnene, mit Wasser gewaschene und bei Zimmertemperatur getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und mit kaltem schwefelsäurehaltigen Alkohol zerlegt. Die sauere alkoholische Lösung wird abfiltriert, mit Wasser verdünnt und mit ammoniakalischer Chlorzinklösung versetzt. Der Niederschlag wird chlorfrei gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, bei Zimmertemperatur getrocknet, in Ammoniak gelöst und mit Bleiacetat wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gereinigt und mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zerlegt. Man schüttelt das Filtrat vorsichtig mit dem halben Volumen Chloroform und Wasser, trennt die Chloroformlösung ab und dampft sie nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser ein. Die Methode liefert reines Urobilin[6]).

Nach Huppert und Müller[7]). 100 T. Harn werden mit etwa 30 T. eines Gemisches von 1 Vol. gesättigter $BaCl_2$-Lösung und 2 Vol. gesättigter Barytlösung gefällt. Aus dem Filtrate wird das Baryt mit Natriumsulfat entfernt, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure nahezu neutralisiert und filtriert. Der Farbstoff wird aus dem Filtrate durch Sättigung mit Ammonsulfat eventuell unter NH_3-Zusatz gefällt, der Niederschlag an Filtern gesammelt, mit gesättigter Ammonsulfatlösung gewaschen, an der Luft bei Zimmertemperatur halb getrocknet und mit einem warmen Gemisch von 1 T. Äther und 2 T. Alkohol extrahiert. Man versetzt den Auszug mit dem halben Volumen Chloroform und schüttelt die Mischung mit dem doppelten Volumen Wasser vorsichtig durch. Die Chloroformlösung wird mit Wasser gewaschen, dann mit ammoniakalischem Wasser ausgezogen. Man fällt den Farbstoff aus der ammoniakalischen Lösung mit Säure, nimmt den Niederschlag in Chloroform auf und läßt diesen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten.

Nach Méhu[8]), modifiziert von Garrod und Hopkins[9]). Das Filtrat des mit Ammoniumchlorid gesättigten Harnes wird mit Ammonsulfat gesättigt. Man extrahiert das Urobilin aus dem isolierten und getrockneten Niederschlag mit viel Wasser und fällt es noch einmal durch Sättigung der Lösung mit Ammonsulfat. Man schüttelt die Fällung mit einem Gemisch von 1 T. Chloroform und 2 T. Äther. Der Farbstoff wird diesem Gemisch mit ammoniakalischem Wasser entzogen, aus diesem mit Ammonsulfat wieder gefällt und in Chloroform gelöst. Nach Abdampfen des Chloroforms wird der Rückstand in abs. Alkohol aufgenommen. Der Trockenrückstand dieser Lösung ist reines Urobilin.

Nach G. Marini[10]) aus den Faeces. Man läßt den Chloroformauszug der Faeces 24 Stunden im Sonnenlichte stehen, dampft ein, extrahiert den Rückstand mit Äther, dampft wieder ein, extrahiert den Rückstand mit Wasser und sättigt die Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$. Man wiederholt die $(NH_4)_2SO_4$-Fällung zur Reinigung und nimmt den Niederschlag schließlich in Chloroform auf. Durch Verdunstung des Lösungsmittels wird der Farbstoff in reinem Zustande gewonnen.

Nachweis: Man prüft das spektroskopische Verhalten der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung. Man extrahiert den mit HCl angesäuerten Harn mit Amylalkohol und versetzt den Auszug mit ammoniakalisch-alkoholischer Chlorzink- oder Zinkacetatlösung.

---

1) Louis Lemaire, Thèse de Paris 1905. S. 202; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **35**, 402 [1906].

2) M. Nencki u. A. Rotschy, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Naturw. Kl.) **98**, Abt. IIb, 545 [1889].

3) Saillet, Revue de méd. **17**, Nr. 2 [1897]; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **35**, 673 [1897].

4) W. Hildebrandt, Zeitschr. f. klin. Medizin **59**, 351 [1906].

5) M. Jaffé, Archiv f. pathol. Anat. **47**, 405 [1869].

6) A. E. Garrod u. F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 125]1896].

7) H. Huppert u. Müller, Archiv f. pathol. Anat. **124**, 34 [1891].

8) M. C. Méhu, Bulletin de l'Acad. de Méd. [2] **7**, 671 [1878]; zit. nach A. E. Garrod u. F. G. Hopkins.

9) A. E. Garrod u. F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 112 [1896]; **22**, 451 [1898].

10) G. Marini, Rivistra critica di clinica Medica **5**, 835 [1904]; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **34**, 515 [1905].

Urobilin zeigt sich durch rote Färbung und grüne Fluorescenz an[1]). Spektrum: 1 Streifen in der Mitte zwischen *E* und *F*. Nach Grimbert[2]) verwendet man zur Extraktion Äther anstatt Amylalkohol.

Man versetzt den Harn mit $^2/_3$ Vol. Denigès-Reagens[3]) (20 ccm Schwefelsäure, 100 ccm Wasser, 5 g Quecksilberchlorid), filtriert, extrahiert mit Chloroform und versetzt den Auszug mit Roman-Delucs[4]) Reagens (10,1 g Zinkacetat, 100 ccm 95 proz. Alkohol, einige Tropfen Essigsäure). Grüne Fluorescenz[5]). — Man versetzt den Harn, Serum oder alkoholischen Auszug der vorher entfetteten Faeces mit dem gleichen Volumen einer 10 proz. Zinkacetatlösung, filtriert, läßt 24 Stunden stehen und beobachtet die Fluorescenz mit Hilfe einer Konvexlinse. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 50 000[6]).

Nachweis im Darminhalt neben Bilirubin: Man entfernt das Bilirubin durch Eindampfen des alkoholischen Extraktes, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällung mit Soda und $CaCl_2$. Das Filtrat ist bilirubinfrei und läßt sich spektroskopisch oder mit $ZnCl_2$ prüfen[7]).

Nachweis im Blutserum und in serösen Flüssigkeiten: 10—20 ccm Serum werden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit 10 ccm des folgenden Reagens versetzt: „Perchlorure de fer officinal" 5 Tropfen, $^1/_{10}$ n-Essigsäure 20 ccm, Wasser 80 ccm. Man kocht auf, filtriert in einen Scheidetrichter und extrahiert das Filtrat mit 4 ccm 15 proz. Thymol-Chloroform. Man filtriert das Chloroform durch hydrophile Baumwolle und versetzt mit einer essigsauren alkoholischen Lösung von Zinkacetat bis zur völligen Fällung. Bei Anwesenheit von viel Urobilin fluoresciert die Flüssigkeit schon bei Tageslicht, sonst muß ein Lichtkegel der Nernstschen Lampe verwendet werden[8]).

Quantitative Bestimmung: Man stellt das Urobilin aus einer gemessenen Menge rein dar, trocknet bei 100° und wägt[9]).

Nach Viglezio[10]). Der alkoholische Auszug des aus 300 ccm Harn mit $(NH_4)_2SO_4$ gewonnenen Niederschlages wird mit einer ammoniakalisch-alkoholischen $ZnCl_2$-Lösung 1. bis zum Auftreten der Fluorescenz, 2. bis zum Erscheinen des Absorptionsbandes titriert. Die Titrierflüssigkeit wird auf eine Lösung von bekanntem Gehalt eingestellt.

Physiologische Eigenschaften: Das im Darm gebildete oder dorthin gelangte Urobilin wird zum Teil mit dem Kot entleert, zum Teil resorbiert. Der resorbierte Anteil wird normalerweise in der Leber fast völlig abgefangen und mit der Galle ausgeschieden. Ein geringer Teil gelangt zu den Nieren und wird mit dem Harn eliminiert. Kranke Leberzellen lassen größere Mengen durch[11]). Das aus Faeces dargestellte und Kaninchen per os verabreichte Urobilin erschien bei diesen Tieren weder im Harn noch im Kote. Wurde es dagegen subcutan oder intravenös injiziert, so konnte es im Harne aufgefangen werden[12]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mac Munn[13]), Bogimolow[14]), Eichholz[15]) und Jolles[16]) unterscheiden zwischen normalem und pathologischem Urobilin. Das erste wird als braunes, das zweite als rotes Pigment beschrieben.

---

1) M. Nencki u. A. Rotschy, Sitzungsber. d. Wiener Akad. (Naturw. Kl.) **98**, Abt. IIb, 545 [1889].

2) L. Grimbert, Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 481 [1881]; Chem. Centralbl. **1881**, 36.

3) G. Denigès, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **5**, 293 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 1128.

4) Roman-Deluc, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **12**, 49 [1900].

5) L. Grimbert, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, I, 599 [1904].

6) W. Schlesinger, Deutsche med. Wochenschr. **1903**, 561.

7) E. Salkowski, Arbeiten aus dem pathol. Institut Berlin. Festschrift. Berlin 1906. S. 583; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **36**, 383 [1907].

8) Methode von Auché, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **65**, Sitzung v. 3. Dezbr. 1908; zit. nach A. Grigant, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **66**, 725 [1909].

9) G. Hoppe-Seyler, Archiv f. pathol. Anat. **124**, 34 [1891].

10) Viglezio, Lo sperimentale **1891**, 225.

11) F. Fischler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 419 [1906].

12) G. Fromboldt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **53**, 340 [1907].

13) Mac Munn, Proc. Roy. Soc. **31**, 206 [1880]; **35**, 132 [1883]; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1214 [1881]; Journ. of Physiol. **10**, 71 [1889].

14) Th. Bogimolow, Petersburger med. Wochenschr. **1892**, Nr. 16; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **22**, 535 [1893].

15) A. Eichholz, Journ. of Physiol. **14**, 326 [1893].

16) A. Jolles, Archiv f. d. ges. Physiol. **61**, 623 [1895].

Nach Garrod und Hopkins[1]) sind beide Körper, wie auch das Urobilin der Faeces und der Galle identisch, die beobachteten Unterschiede sind auf Verunreinigungen zurückzuführen. Amorphes, nicht hygroskopisches Pulver von braun-rotbraun-roter Farbe. Unlöslich in gesättigter Ammonsulfatlösung, sehr schwer löslich in Wasser und in Säuren, besser in verdünnten Neutralsalzlösungen, wenig löslich in Äther, Essigäther; leicht löslich in Alkohol (auch bei Gegenwart von Säuren), in Chloroform und Alkalien[2]), ferner in Amylalkohol. Die Lösungen sind braun-gelb-rosa. Die neutralen Lösungen in organischen Lösungsmitteln, sowie die alkalischen Lösungen fluorescieren grün. Die Fluorescenz nimmt auf Zinksalzsusatz zu. Absorptionsspektrum: neutrale und saure Lösung: ein Streifen bei $\lambda = 480—501\ \mu\mu$, welcher auf NH_3-Zusatz verschwindet und in neutraler Lösung auf $ZnCl_2$-Zusatz bis auf $\lambda = 498$ bis 514 $\mu\mu$ verschoben wird.

Alkalische Lösung: ein Streifen bei $\lambda = 500—510\ \mu\mu$ [3]); alkoholische Lösung: Streifen bei $\lambda = 508{,}0—477{,}0\ \mu\mu$, Schatten bis $\lambda = 455\ \mu\mu$; chloroformige Lösung: Streifen bei $\lambda = 513{,}0\ \mu\mu$; bromoformige Lösung: Streifen bei $\lambda = 517{,}0\ \mu\mu$; alkalisch-alkoholische Lösung: Streifen bei $\lambda = 520—497\ \mu\mu$, Schatten bis $479{,}0\ \mu\mu$; ammoniakalische Lösung mit $ZnCl_2$:-Lösung: Streifen bei $\lambda = 519{,}0—497{,}0$, Schatten bis $479{,}0\ \mu\mu$; alkalische Lösung angesäuert (trüb): 2 Streifen bei $\lambda = 535—522{,}0$ (sog. „*E*-Band") und $\lambda = 506—462\ \mu\mu$ [1]).

Es wird aus den alkalischen Lösungen durch Säuren ausgefällt, aus der Chloroformlösung durch Alkalien entzogen, aus der wässerigen Lösung durch Sättigung mit Ammonsulfat, besonders bei Gegenwart von H_2SO_4 ausgesalzen.

Die Lösungen werden durch Salpetersäure oder H_2O_2 entfärbt. Na-Amalgam reduziert zum farblosen Chromogen[3]).

Die gelbe ammoniakalische Lösung wird auf Zusatz von Mercurisulfat rötlich, von Cupri, Ni- und Co-Salzen violett[4]).

Die alkalischen Lösungen geben mit $CuSO_4$ eine der Biuretreaktion der Peptone ähnliche Farbenreaktion[5]).

Derivate:

Cadmiumverbindung.[6])

Bildung: Beim Versetzen einer Urobilinlösung mit $CdCl_2$ und NH_3. Die Lösung ist gelb, fluoresciert nicht.

Calciumverbindung.[6])

Bildung: Beim Versetzen einer Urobilinlösung mit $CaCl_2$ und NH_3. Die Lösung ist gelb, fluoresciert schwach; kein Absorptionsstreifen.

Quecksilberverbindung.[7])

Bildung: Beim Versetzen einer neutralen oder schwach alkalischen Urobilinlösung mit $HgCl_2$. Die Lösung zeigt keine echte Fluorescenz, der Absorptionsstreifen liegt im äußersten Rot.

Silberverbindung.[6])

Bildung: Beim Versetzen einer alkalischen Urobilinlösung mit Silbernitrat. Rot. Schlecht begrenzter Schatten bei $\lambda = 529—486\ \mu\mu$.

Kupferverbindung.[8])

In alkalischer Lösung rotviolett, in Chloroform carminrot.

Ammoniakalische Zinkverbindung.[6])

Rot, mit grüner Fluorescenz. Absorptionsspektrum: 1 Streifen zwischen *E* und *F*.

---

[1]) A. E. Garrod u. F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 112 [1896]; **22**, 45 [1898].
[2]) A. E. Garrod u. F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 125 [1896].
[3]) A. Eichholz, Journ. of Physiol. **14**, 326 [1893].
[4]) G. Denigès, Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **5**, 293 [1897]; Chem. Centralbl. **1897**, I, 1128.
[5]) J. de Hartogh jun., Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1897; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **27**, 348 [1898]. — E. Salkowski, Berl. klin. Wochenschr. **1897**, 353. — H. B. J. Stokvis, Zeitschr. f. Biol. **34**, 466 [1897].
[6]) A. E. Garrod u. F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 112 [1896].
[7]) A. Schmidt, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 450 [1891].
[8]) J. de Hartogh jun., Diss. Freiburg i. Br. 1897; Jahresber. über d. Fortschritte d. Tierchemie **27**, 348 [1898].

Rubrobilin.[1])

Eine Modifikation des Urobilins, welche mit ammoniakalischer $ZnCl_3$-Lösung rot fluoresciert, und deren Zn-Verbindung in neutralem Alkohol unlöslich ist.

Omicholin.[2])[3])

Ein von Thudichum aus Harn isolierter Farbstoff, dessen Eigenschaften mit denen des von Garrod und Hopkins[4]) dargestellten Urobilins übereinstimmen.

Nachträge.

Zu S. 194.

Das Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffs soll nach Manchot[5]) im Blute nach dem Verdünnen desselben mit indifferenten Lösungen eine bedeutende Steigerung erfahren und sich bei allen Gasen in gleichem Sinne, doch in verschiedenem Grade dem Grenzwerte: 2 Mol. des Gases auf 1 Atom Fe nähern.

Zu S. 201.

Die Dissoziation des Hb_0 wird durch CO_2 auch nach Manchots[5]) Erfahrungen stark beeinflußt.

Die prosthetische Gruppe des Blutfarbstoffs wird bei der Hitzekoagulation nicht abgespalten[6]).

Zu S. 214.

Die Existenz von Acetylenhämoglobin wird von Manchot[5]) bestätigt. Sie soll nach diesem Autor die Farbe des reduzierten Hämoglobins besitzen.

Äthylenhämoglobin.[5])

Soll sich bei der Sättigung des Blutes mit Äthylen bilden, das gebundene Äthylen sehr leicht abgeben, und dem reduzierten Hämoglobin gleiche Farbe besitzen.

Zu S. 225.

Hämochromogen bildet sich auch beim längeren Kochen einer Hämoglobinlösung mit 10proz. Alkalilauge[6]).

Zu S. 227.

Das CO wird aus dem CO-Hämochromogen durch Ferricyankali verdrängt[6]).

Hämochromogenpyridin.[7])

(Pyridin-Hämochromogen.)

Man versetzt eine durch Zerkochen einer 10proz. Blutfarbstofflösung mit 10proz. Ätzkali oder aus Hämatin mit einem Reduktionsmittel gewonnene Hämochromogen mit 1proz. Pyridin, wäscht, isoliert und trocknet den hellroten Niederschlag in H_2-Atmosphäre.

---

[1]) A. Riva, Gazzetta medica di Torino **15**, 741 [1894]; zit. nach A. E. Garrod u. F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 112 [1896].

[2]) J. L. W. Thudichum, Archiv f. pathol. Anat. **150**, 586 [1897].

[3]) J. L. W. Thudichum, Archiv f. pathol. Anat. **153**, 154 [1898].

[4]) A. E. Garrod u. F. G. Hopkins, Journ. of Physiol. **20**, 112 [1896]; **22**, 451 [1898].

[5]) W. Manchot, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **370**, 241 [1909].

[6]) F. Bardachzi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **207**, 205 [1910].

[7]) E. Kalmus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **207**, 216 [1910].

C. Melanine und übrige Farbstoffe der Tierwelt.

Von

Franz Samuely-Freiburg i. B.

Melanine[1]).

Definition und Klassenmerkmale: Mit diesem Sammelnamen werden die schwarzbraunen bis schwarzen Pigmente bezeichnet, die bei Wirbellosen und Wirbeltieren normalerweise vorkommen oder unter krankhaften Bedingungen auftreten. Sie finden sich vorwiegend als Farbstoffe der Tegumente und deren Anhangsprodukten, seltener als Sekretprodukte oder Produkte pathologischer Zellformen (Geschwülste). (Über das Vorkommen vgl. die Einzelbesprechung.)

Diese schwarzen Produkte sind einer Darstellung zugänglich, nicht ohne meist dabei Veränderungen zu erleiden; Reindarstellungen im exakten chemischen Sinne sind bisher nicht gelungen. Die Prinzipien der Darstellung sind: 1. Isolierung des Pigmentes als amorpher Rückstand nach vorangehender Beseitigung von Fetten und Eiweißkörpern. Erstere werden entfernt durch Alkoholätherextraktion, letztere durch Verdauungs- oder Säurehydrolyse. 2. Isolierung des Pigmentes durch Überführung in **Pigmentsäure** durch mehr oder weniger eingreifende Behandlung mit fixen Alkalien und Fällen des entstandenen und gelösten Körpers mit Säuren. Da in früheren Untersuchungen bald die eine, bald die andere, bald auch beide Methoden kombiniert angewandt wurden, so sind die Resultate der Analysen von so gewonnenen „Melaninen“ nicht miteinander vergleichbar. Im Mittel zeigen die Melanine aber eine übereinstimmende Beziehung von N : H : C = 1 : 5 : 5, oder entfernen sich nicht allzuweit von dieser Relation.

Nicht alle Melanine enthalten Eisen und Schwefel. Die durch Analyse gewonnenen Zahlen für Schwefel reichen für Pigmente verschiedener Provenienz von Spuren S bis 10—11,5% S und von 0% Fe bis zu 0,39—0,42% Fe (vgl. die Einzelbesprechung). Sicher hängt die Größe des Schwefelgehaltes wesentlich von der Darstellungsmethode und den Eingriffen der Überführung in Pigmentsäure bzw. der Reinigung von noch löslichem Schwefel ab.

Chemische Allgemeineigenschaften: Alle Melanine sind amorphe braune bis braunschwarze Pulver, unlöslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich auch bei Kochhitze in konz. HCl, löslich in der überwiegenden Mehrzahl in warmer konz. Schwefelsäure, daraus fällbar durch Wasserzusatz. Zum Teil primär (?) löslich in fixen und flüchtigen Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Das Verhalten der Alkalilöslichkeit wechselt stark mit der Provenienz, vielleicht auch mehr mit der Vorbehandlung. Konz. Salpetersäure löst unter Bildung von vielleicht nitrierten Spaltungsprodukten, die in Wasser unlöslich, in Alkalien, z. T. auch in Aceton und saurem Alkohol löslich sind. Durch Oxydation (Ozon. H_2O_2, Chlor, Permanganate usw.) entstehen farblose Produkte, die nur zum geringsten Teil bis jetzt bekannt sind. Desgleichen durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Durch Schmelzen mit Alkali erfolgt eine in ihren einzelnen Stadien nicht übersehbare Spaltung; die Produkte dieser Spaltungsmethode sind daher untereinander nicht vergleichbar. Jedenfalls entstehen zuerst alkalilösliche Pigmentsäuren (**Melaninsäuren**), später unter brutaler Aufspaltung u. a. **Fettsäuren, Oxalsäure, Blausäure, NH_3, Pyrrol, Pyridin, Bern-**

[1]) Vgl. auch die zusammenfassende Literatur: R. Kobert, Wiener Klinik **27**, 99 [1901]. — O. v. Fürth, Centralbl. f. allg. Pathol. u. pathol. Anat. **15**, 617 [1904]. — V. Ducceschi, Arch. di Phisiologia **1**, 621 [1904]. — Über Melanin bei Wirbellosen s. O. v. Fürth, Vergleichende Physiologie der niederen Tiere. Jena 1903. — O. v. Fürth, Handbuch der Biochemie **1**, 744 [1909]. — Über Vorkommen im kranken Organismus s. die Handbücher und Lehrbücher der pathologischen Anatomie. Daselbst meist nur morphologische und histochemische Beobachtungen.

steinsäure, phenolartige Substanzen, Indol (?), Skatol (?). (Details s. bei der Einzelbesprechung.

Die Anhaltspunkte für eine Kenntnis des Konstitutionsaufbaues der Melanine sind sehr primitiv. Sie bestehen nur als Analogieschlüsse, die aus Beobachtungen des chromogenen Kernes der Proteinsubstanzen und der fermentativen Farbstoffbildung aus Tyrosin durch oxydative Fermente übertragen sind (s. unten S. 302).

Hippomelanin.

Zusammensetzung: 53,52—53,67% C, 3,84—3,92% H, 10,48—10,87% N, 2,76 bis 2,98% S [1]) [2]). Darin C : H : O = 100 : 94 : 38. 54,50% C, 5,06% H, 11,75% N [3]).

Vorkommen: In den melanotischen Geschwülsten der Lymphdrüsen des Pferdes, namentlich häufig bei Schimmeln vorkommend. Diese Geschwülste sind, entgegen den melanotischen Tumoren, welche das **Phymatorhusin** enthalten (s. dieses), durch ihren gutartigen, nicht metastasierenden Charakter ausgezeichnet.

Darstellung: Mit Rücksicht auf divergierende Analysenzahlen (s. oben) sind die einzelnen, jeweils angewandten Methoden angeführt. Am indifferentesten ist heutzutage die Methode von v. Fürth und Jerusalem [4]). 1. Reinigen des zerkleinerten Gewebes von Fetten durch ergiebige Alkohol-Ätherextraktion, dann Auskochen des Rückstandes mit 1 proz. Kalilauge bis zur maximalen Lösung, Fällen der Lösung mit HCl und Reinigen durch Auskochen mit 20 proz. Essigsäure und 10 proz. HCl, dann durch Umfällung und Waschen mit Wasser, Alkohol, Äther [1]) [2]). 2. Extrahieren der Drüse mit Alkohol und Äther, dann Auskochen einige Stunden lang mit rauchender Salzsäure, Sammeln der Pigmentkörner auf dem Filter, Wiederholung des Auskochens mit rauchender HCl, zuletzt Waschen mit H_2O, siedendem Alkohol und Äther [4]). 3. Nach vorausgegangener Fäulnis und Pepsinsalzsäureverdauung Auskochen mit verdünnter Natronlauge, Alkohol und Äther [3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: [4]) Amorphe, körnige, schwarzbraune Masse. Unlöslich in Wasser und organischen Solvenzien, unlöslich in rauchender HCl, unlöslich in kalten [1]) und kochenden konz. Alkalilaugen, löslich in konz. warmer Schwefelsäure. Durch Wasserverdünnung unverändert wieder ausgeschieden [1]). Durch intensives Schmelzen mit Alkali Spaltung unter Bildung von Hippomelaninsäuren neben Blausäure, Ameisensäure, flüchtigen Fettsäuren, höheren Nitrilen, Schwefelwasserstoff, Phenol, Bernsteinsäure. In der angesäuerten Schmelze kein Skatol oder Indol [2]).

Hippomelaninsäure [2]) [4]). Zusammensetzung: 54,60% C, 3,87% H, 10,67% N, 2,84% S [1]) bzw. 59,86—60,0% C, 3,73—3,99% H, 10,41% N, 2,59—2,60% S [2]). Bei längerem Schmelzen 64,8% C, 4,56% H, 1,39% S [2]).

Darstellung: Durch Schmelzen mit der 6—10fachen Menge Ätzkali im Ölbad, Lösen der Schmelze, Fällen mit HCl und Waschen der flockigen Fällung [4]). Unlöslich in Wasser, organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkali. Die neutrale dunkelbraune Lösung in Alkali ist fällbar durch Mineralsäuren, Essigsäure und Schwermetallsalze (Silbernitrat, Kupfersulfat, Bleiacetat, Quecksilberacetat, Zinnchlorür usw.). Die Lösung entfärbt sich mit Chlor, H_2O_2, $KClO_3$ + HCl. Beim Ansäuern der entfärbten Lösung entsteht rötlichbrauner Niederschlag. Durch Natriumamalgam oder alkalische Zinnchlorürlösung keine Entfärbung. Nicht esterifizierbar oder benzoylierbar mit entsprechenden Säurechloriden.

Spaltungen von Hippomelanin: [4]) Durch kurze Schmelze mit Alkali Hippomelaninsäure (s. oben). Durch länger dauernde Spaltung [4]) (200 g Ätzkali + 15 g Pigment) NH_3, kein Indol oder Skatol, Blausäure, Fettsäure. Der Schmelzenrückstand enthält nach der Destillation eine alkohollösliche, in Wasser schwer lösliche Säure der Phenolgruppe. Dieselbe färbt sich mit $FeCl_2$ rotviolett, mit Millons Reagens rotgelb, mit Alkali rötlich bis rotbraun, mit HNO_3 erwärmt, intensiv gelb; reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch Kalischmelze bei 200 bis 300° [4]) entstehen: eine Melaninsäure, Ameisensäure, ein Gemisch flüchtiger Fettsäuren (nicht identifiziert), Oxalsäure und eine saure phenolartige Substanz (s. oben). Kein Indol und Skatol. Die Menge der Fettsäure nimmt mit der Dauer der Schmelze zu. Nach 8 Stunden Schmelze auf 200° mit der 6fachen Menge Alkali auch Pyrrol.

---

[1]) Berdez u. Nencki, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 346 [1886]. — Dressler, Vierteljahrschrift f. prakt. Heilk. **101**, 59 [1869].

[2]) Nencki u. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 17 [1887].

[3]) Miura, Virchows Archiv **107**, 250 [1887].

[4]) v. Fürth u. Jerusalem, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 131 [1907].

Die als Zwischenprodukte aus der angesäuerten Schmelzenlösung ausfallenden „Melaninsäuren" liefern ihrerseits durch erneute Kalischmelze bis zur Farblosigkeit abermals ein Fettsäuregemenge und Blausäure. Durch trockne Destillation von Hippomelanin: alkalisches Destillat; darin ein farbloses, ätherlösliches Öl, vermutlich **Pyrrol.** Daneben **Pyridin** resp. ein verwandter basischer Körper. Durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom: viel Pyrrol, eine kleine Menge Pyridin. Die gleichen Produkte bei entsprechender Behandlung einer „Melaninsäure". Durch Kalischmelze und nachträgliche Oxydation mit Natriumsuperoxyd: Oxalsäure neben unveränderter Melaninsäure, kein Zwischenprodukt. Durch Oxydation mit Chromsäure nach Spiegler (s. Roßhaarpigment): keine Methyldibutylessigsäure, keine wesentliche Veränderung des Pigmentes. Durch Brom und Bromwasserstoff kein Xyliton nach Wolff (s. Sarkomelaninsäure), keine Veränderung. Nur Spuren einer N-haltigen ätherlöslichen Substanz, in Nädelchen krystallisierend, unzersetzt flüchtig. Durch Brom unter Druck: Oxalsäure neben Melaninsäure. Desgleichen durch vorsichtige Oxydation mit Permanganaten oder Brom in alkalischer Lösung. Das Auftreten der Oxalsäure geht mit dem Verschwinden der Melaninsäure einher. Durch kombinierte Kalischmelze (d. h. aus „Melaninsäuren") und Chromsäureoxydation in saurer Lösung entstehen Oxydationsprodukte der Melaninsäure mit den Eigenschaften der am niedrigsten oxydierten Hippomelaninsäure (s. oben). Zusammensetzung: 55,94% C, 2,55% H, 8,48% N, 1,03% S, 28,38% O, 3,62% Asche und ein höher oxydiertes Produkt: 53,98% C, 3,01% H, 6,93% N, 0,71% S, 35,7% Cl + Asche. Durch Oxydation mit salzsaurem H_2O_2 (3proz.), unter Zusatz eines Fe-Salzes als Katalysator[1] [2], entsteht in der Wärme eine Lösung von goldgelber Farbe. Unter den Spaltprodukten sind identifiziert: NH_3; 50% des Melaninstickstoffs als NH_3, 44% des Melanin-N in Form organischer, N-haltiger Verbindungen, trennbar durch CuO in eine Kupfersalzfraktion, die in Alkohol und Wasser unlöslich, und in eine zweite, die darin löslich ist. Die erstere ist N-arm, die zweite enthält basische Produkte. Davon identifiziert das **Guanidin.** Unter den flüchtigen Oxydationsprodukten ist ein die Jodoformprobe gebender Körper, der kein Aceton ist. Durch H_2O_2 in barytalkalischer Lösung wird Hippomelanin bei Zimmertemperatur oder Brutofentemperatur zu einer klaren gelben Lösung oxydiert[2]. Durch konz. Salpetersäure und rauchende Salpetersäure entsteht aus Hippomelanin eine hellgelbe Lösung, aus der durch Wasser ein gelber, schwefelhaltiger Körper gefällt wird[3].

Sarkomelanin,[3–11] Phymatorhusin.

Zusammensetzung: 53,10% C, 3,82% H, 11,01% N, 10,4% S (!), aschefrei berechnet. 54,21% C, 4,72% H, 10,59% N, 10,4% S, 1,11% Asche[3]; 51,70% C, 6,48% H, 14,66% N, 5,74% S, 0,47% Fe[10]; 48,68% C, 6,0% H, 9,75% N, 2,51% S, 2,63% Fe, 3,24% Asche für Pigment A[11]; 50,59% C, 5,92% H, 10,24% N, S-Spuren für Pigment B[11]; 57,28% C, 5,41% H, 9,34% N, 1,67% S, 26,38% O für Pigment A[11]. Die geringe Übereinstimmung der Zahlenwerte wird durch die mehr oder weniger differente und eingreifende Methode der Darstellung erklärt. Fe-Gehalt und S-Gehalt sind variabel gefunden, z. B. kann der S-Gehalt durch Umfällen aus 5proz. NH_3 abnehmen[9]. Cystinkomplexe sind im Sarkomelanin nicht enthalten, doch wird der Schwefel durch Kochen mit rauchender HCl als H_2S partiell abgespalten[10]. Der N-Gehalt kann durch Kochen mit Lauge durch Abspaltung von NH_3 vermindert werden[10].

Vorkommen: In den echten, malignen, melanotischen Sarkomen des Menschen und des Pferdes, sowie in deren Metastasen in inneren Organen. Vorzugsweise dargestellt aus Lebermetastasen.

---

1) Rona u. Rießer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 143 [1908].
2) Rona u. Rießer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 12 [1909].
3) Berdez u. Nencki, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 346 [1886].
4) Dressler, Vierteljahrschrift f. d. prakt. Heilk. **88**, 99 [1865].
5) Brandl u. Pfeiffer, Zeitschr. f. Biol. **26**, 348 [1890].
6) Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 66 [1886].
7) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **39**, 1 [1897].
8) Hensen u. Nölke, Archiv f. klin. Medizin **62**, 347 [1899].
9) Zdanek u. v. Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 493 [1902].
10) v. Zumbusch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 511 [1902].
11) Wolff, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 476 [1904].

Darstellung: Durch kombinierte Digestion mit Pepsinsalzsäure und verdünnter Salzsäure, Waschen bis zur Biuretfreiheit der Waschwässer[1]). Zur Reinigung ev. Aufnehmen des Verdauungsrückstandes mit 5 proz. NH_3 und nachheriges Fällen mit Essigsäure[2]) oder durch Auskochen des Gewebes mit Alkalien und nachträgliches Fällen mit Säuren[3]). Dies für Phymatorhusin des Pferdes angewandt, das also eine „Melaninsäure" darstellt. Am besten durch vorangehende Verdauung mit Pepsinsalzsäure bis zur Albumosenfreiheit der Lösung und Trennen in 2 Fraktionen[4]). **Pigment A:** Durch Lösen des Verdauungsrückstandes in Sodalösung, Fällen mit Essigsäure. **Pigment B:** Durch Aufnehmen der in Soda oder 5 proz. NaOH unlöslichen Anteile mit warmer 50—60 proz. Natronlauge und Fällen der „Melaninsäure" mit Essigsäure. Die Reinigung aller Präparate erfolgt durch Umfällung aus alkalischer Lösung, Waschen mit H_2O, Alkohol und Äther. Mit häufiger Umfällung kann sich der Schwefelgehalt des Rohpigmentes erheblich vermindern, z. B. von 8,23 auf 1,74% [2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trocknes, braunschwarzes Pulver von Metallglanz. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, löslich in fixen und flüchtigen und kohlensauren Alkalien, auch in der Kälte; fällbar durch Säuren. Im Überschuß der Essigsäure nicht ganz unlöslich[3]) [4]). Kalte konz. H_2SO_4 löst kaum, heiße Säure löst. Trocken oder mit Zinkstaub erhitzt, entsteht Pyrrolgeruch. Durch Erhitzen mit konz. HCl (20% $1/2$ Stunde) werden 80% des Eisens abgespalten[4]). Durch Kochen mit Lauge wird NH_3 abgespalten[2]). Rauchende Salpetersäure löst zu hellgelber Flüssigkeit, daraus durch H_2O gelbe, amorphe Fällung[3]).

Spaltungen:[4]) Löslich bei der Oxydation mit **Kaliumbichromat + konz. H_2SO_4**. Nach Verdünnen schiefergrauer, pulveriger Niederschlag. Im Filtrat keine organischen Säuren durch Äther, Chloroform, Benzol extrahierbar. Fällung löslich in konz. Säuren mit brauner Farbe; fällbar durch Wasserverdünnung. Durch konz. heiße H_2SO_4 Zersetzung. Zusammensetzung des Niederschlags: 41,77% C, 4,60% H, 9,85% N, 2,62% S, 3,36—3,39% Cr. Darin ist Chrom molekular gebunden.

Durch Kalischmelze: kein Skatolgeruch. Nach Ansäuern der Schmelze: Blausäuregeruch. Dabei Fällung eines S-freien, braunen, flockigen Körpers (vgl. Augenpigment). Zusammensetzung: 60,31% C, 4,07% H, 11,11% N. Durch Behandeln mit konz. HNO_3 Lösung und durch Wasser Fällung eines Niederschlages: 46,44% C, 3,44% H, 12,17% N, —% S.

Durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd und Ansäuern der Lösung ein Körper: 43,50% C, 3,86% H, 11,52% N, 0,95% S.

Durch Brom + Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 120° nach 2 Stunden ein ätherlöslicher Körper: citronengelbes Öl. Siedep. 208—212° (korr.). s = 0,892 im Mittel. Zusammensetzung: 80,40% C, 10,58% H. Formel: $C_{12}H_{20}O$ oder $C_{12}H_{18}O$. Anscheinend dem **Xyliton** nahestehend, da solches aus ihm durch Bromeinwirkung entsteht.

Außerdem durch Brom + HBr-Wirkung ein ätherlösliches Öl. Destilliert bei 127—132°. Zusammensetzung: 72,09% C, 11,04% H, 17,11% N. Formel: C_5H_9N. Wahrscheinlich **Isovaleronitril.**

Augenmelanin der Chorioidea.

Zusammensetzung: 58,27% C, 5,96% H, 13,76% N, 21,59% O [5]); 60,34—59,9% C, 5,02—4,61% H, 10,81% N, 23,83—24,68% O [6]); 54,36—54,48% C, 5,37—5,35% H, 12,47 bis 12,65% N, 27,80—27,50% O, 0,01% Fe [7]). Nach Vorbehandlung mit Pepsinsalzsäure: 52,72% C, 3,69% H, 11,56% N, 32,03% O [7]); nach Kochen mit konz. HCl: 58,82% C, 3,37% H, 11,10% N, 26,61% O [7]).

Vorkommen: In den Pigmentzellen der Aderhaut (Chorioidea) und im Ciliarkörper der Wirbeltieraugen. Untersucht von Ochse, Schwein[5–8]) und Huhn.

Darstellung: Durch Extrahieren des freipräparierten Gewebes mit KOH und Fällen des gelösten Pigmentes mit Säuren. Reinigung durch Auskochen mit HCl und Waschen[8]).

[1]) Brandl u. Pfeiffer, Zeitschr. f. Biol. **26**, 348 [1890].
[2]) Zdanek u. v. Zeynek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 493 [1902].
[3]) Berdez u. Nencki, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 346 [1886].
[4]) Wolff, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 476 [1904].
[5]) Scherer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **40**, 1 [1841].
[6]) Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 362 [1886].
[7]) Landolt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 192 [1899].
[8]) Hirschfeld, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 418 [1889].

Dabei ein den Melaninsäuren entsprechend verändertes Pigment. Unverändert durch mechanisches Auspinseln der Pigmentkörner aus dem in Alkohol gehärteten Chorioideal- und Irisgewebe[1], ev. nach vorangegangener Verdauung mit Pepsinsalzsäure zur Beseitigung von Eiweiß[2]) und nachfolgendem Auskochen des gewaschenen Pigmentes mit heißer konz. HCl[2]) oder 10 proz. HCl[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[2]) Braunes bis braunschwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw.; sehr wenig löslich in Alkohol[1]); kaum löslich in verdünnten, kalten Alkalien und Alkalicarbonaten; löslich vermutlich unter Veränderung in warmen und konz. Alkalien; konz. H_2SO_4 und rauchende Salpetersäure lösen mit dunkelbraunroter Farbe. Erwärmen mit rauchender HNO_3 führt zu goldgelber Lösung. Durch Wasser aus H_2SO_4- und HNO_3-Lösung dichte Fällung. Der Niederschlag aus der erwärmten HNO_3-Lösung ist in Äther und Alkalien mit gelber Farbe leicht löslich. Chlor und Brom entfärben eine alkalische Pigmentlösung. Natriumamalgam entfärbt die alkalische Lösung. Nach Ansäuern fallen hellgefärbte Flocken aus, die sich an der Luft bräunen. Durch Zinnchlorür in alkalischer oder saurer Lösung keine Entfärbung; gering nur durch Zinkstaub. Durch Kalischmelze entstehen Fettsäuren, Oxalsäure[2]) [3]), NH_3 [2]), Aminbasen[2]), Pyrrol[2]). Je nach der Intensität der Schmelze (Alkalikonzentration, Temperatur) entstehen Melaninsäuren. Zusammensetzung natürlich auch wechselnd: 65,82% C, 4,13% H[3]) oder 60,05% C, 3,65% H, 10,70% N, 25,60% O[2]). Die Eigenschaften sind jene der Pigmentsäuren überhaupt (s. Hippomelaninsäure). Durch trockne Destillation wird ein alkalisches Destillat gewonnen; in Wasser wenig löslich, löslich in Äther und Alkohol, von starkem Nicotingeruch. Nach Ansäuern des Destillates entsteht Indol(?)geruch. In dem Destillat sind nicht identifizierte organische Basen enthalten (Fällung durch Jodjodquecksilber, Alkaloidreagenzien, $HgCl_2$, $PtCl_4$). Daneben Pyrrol, durch starke Fichtenspanreaktion erwiesen.

Fuscin.

Definition und Vorkommen: Schwarzer Farbstoff im Pigmentepithel des Auges. Er ist im Gegensatz zu dem Melanin der Aderhaut meist krystallisch, bei Vögeln deutlich nadelförmig, bei Säugetieren körnig. Das Aderhautpigment ist nur amorph, zeigt höchstens eine kurze, gedrungene, aber nicht kantige Gestalt. Die Farbe des retinalen Pigmentes schwankt mit der Tierspezies zwischen dunkelbraun und rotbraun, auch mit einem Stich ins Rötliche bei Fischen[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften:[5]) Es ist durch chemische Analyse nicht sichergestellt, ob das Fuscin von dem Chorioidealpigment chemisch different ist. Es zeigt chemisch die gleichen Eigenschaften der Schwerlöslichkeit in Alkalien, die schließliche Löslichkeit in der Wärme unter Bildung einer Pigmentsäure usw. wie das Chorioidealpigment. Angeblich sollen Licht (und Wärme) die Löslichkeit in Alkalien fördern, und Sauerstoffabschluß soll diese Lichtwirkung wieder aufheben. Licht vermag die Färbung des trocknen und feuchten Pigmentes im Situs der Netzhaut und nach Isolation zu bleichen[4]) [6]) [7]) [8]). In der Hühnerretina erfolgt in thymolisierter $^1/_2$ proz. Sodalösung nach Wochen Entfärbung. Ohne Formveränderung der langen Nadeln schreitet die Entfärbung über Gelb zur Farblosigkeit fort. Ebenso wird reines Material von Pigmentepithel durch starke Belichtung in der Frist von 2—14 Tagen farblos[6]). Die Lichtentfärbung erfolgt nur bei Sauerstoffanwesenheit[8]); sie bleibt bei Sauerstoffentziehung ganz aus. Am leichtesten erfolgt die Lichtbleichung von Pigmentsuspensionen in verdünntem Alkali, langsamer in Suspensionen in NaCl-Lösung.

---

1) Scherer, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 362 [1886].
2) Landolt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **28**, 192 [1899].
3) Hirschfeld, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 418 [1889].
4) Kühne u. Sewall, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **3**, 221 [1883].
5) Rosow, Archiv f. Ophthalmol. **9**, 3, 63 [1863].
6) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **2**, 89 [1882].
7) Kühne in Hermanns Handb. d. Physiol. **3**, I, 235 [1879].
8) Mays, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **2**, 324 [1882]. — Scherl, Archiv f. Ophthalmol. **34**, 130 [1893]. — Frisch, Sitzungsber. d. mathem.-naturw. Kl. d. Akad. d. Wissensch. **50**, II, 361 [1868].

Haarmelanine.

Zusammensetzung: 57,19% C, 6,97% H, 2,71—4,1% S, 8,5% N, aus Menschenhaar gewonnen durch Digerieren mit KOH und Fällung wie für Hippomelaninsäure (s. diese)[1]. 57,6% C, 4,2% H, 11,6% N, 2,1% S, 24,5% O für Roßhaar[1]). 52,74% C, 3,53% H, 10,51% N, 29,88% O für freies Pigment aus Negerhaar[2]). 57,06% C, 5,45% H, 12,87% N, 1,77% S, 22,85% O für das gleiche, aber mit KOH vorbehandelte Negerhaarpigment (Pigmentsäure). Am einheitlichsten die Pigmentsäuren[3]): 60,02—59,49% C, 5,91—5,87% H, 10,64—11,18% N, 3,43% S, 9,80% Asche aus schwarzem Roßhaar; 48,51% C, 7,06% H, 12,58% N, 2,80% S, 16,28% Asche aus weißem Roßhaar; 51,00—50,91% C, 6,13—6,15% H, 10,34—10,21% N, 2,91% S aus schwarzer Schafwolle; 55,45% C, 7,38% H, 10,62% N, 2,30% S, 2,30% Asche aus weißer Schafwolle.

Vorkommen: In den gefärbten Haaren der Wirbeltiere, untersucht an Roßhaar, Schafwolle und Menschenhaar. In den sog. weißen, d. h. nicht gefärbten Wollhaaren (Schaf, Schimmel) ist ein Chromogen enthalten, das leicht in Haarmelanin oder einen ihm verwandten Farbstoff überzugehen scheint.

Darstellung: [1-4]) Auch hier ist wieder streng die Darstellung des genuinen Farbstoffes von jenem der Pigmentsäure (entstanden durch Alkalibehandlung) zu unterscheiden. Am besten nach Spiegler[3]): Zerlegen der Haare mit 5proz. kochender Kalilauge (dabei H_2S und NH_3 abgespalten). Fällen der Lösung mit konz. HCl im Überschuß. Auskochen der Fällung mit 5proz. HCl während 8 Stunden. Reinigung dieser „Melaninsäure" durch Lösen in NH_3, Fällen mit HCl, Lösen der gewaschenen Fällung in konz. H_2SO_4, Wiederfällen mit Wasser. Zuletzt Extrahieren der gewaschenen Fällung mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff (!) zur Beseitigung von beigemengtem Schwefel.

Physikalische und chemische Eigenschaften: [3]) Schwarzbraunes Pulver, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in NH_3 und fixen Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in kalter konz. H_2SO_4. Mit Zinkstaub erhitzt gibt es Pyrrolreaktion, mit Chromsäure und Eisessig entsteht eine klare, gelbe Lösung. Die Pigmentsäure aus weißen Haaren (dargestellt wie die aus schwarzen, aber ohne Anwendung von NH_3 oder Alkalien als Lösungsmittel) stellt ein hellgraues Pulver dar. Löslich in konz. H_2SO_4 mit weißer Farbe, durch Wasserzusatz daraus weiß fällbar, dunkelt aber beim Stehen und wird, mit NH_3 behandelt, sofort mit schwarzer Farbe gelöst. Eigenschaften sonst wie bei schwarzer Pigmentsäure. Beide liefern bei der Reduktion mit Jodwasserstoff nach Nencki und Zaleski kein Hämopyrrol. Durch Oxydation mit 18—20proz. Chromsäurelösung in schwefelsaurer Reaktion und gelindes Erwärmen entsteht ein wasserunlöslicher Körper (bei großer Verdünnung). Löslich in Eisessig, aus diesem durch starken Wasserzusatz fällbar. Umkrystallisiert aus Aceton und abs. Alkohol, erweist er sich als **Methyl-dibutylessigsäure** $C_4H_{12}O_2$ (2, 2, 3, 4, 4-Pentamethylpentan-3-carbonsäure). Schmelzp. 68—70° [5]). Durch Behandeln der Pigmentsäure mit Brom und Bromwasserstoff[6]) entsteht kein Xyliton[7]). Das Produkt dieser Spaltung hat die Zusammensetzung 58,06% C, 3,23% H, 8,57% N $(C_8H_5O_3N)_2$. Durch Oxydation mit Chromsäure aus Schafwollenpigmentsäure in der Kälte entstehen: Essigsäure, Buttersäure (?), Propionsäure und ein in Sodalösung löslicher Rückstand. Durch HCl-Fällung gereinigt, hat dieser die Zusammensetzung: 56,10% C, 7,66% H, 8,94% N, 27,10% O. Durch Kalischmelzendestillation werden gewonnen: nicht identifizierte weiße, sublimierende Krystalle, Skatol und ein Oxydationsprodukt, das durch Essigsäure aus Laugenlösung fällbar ist. Zusammensetzung: 55,17% C, 2,09% H, 8,05% N. Durch Oxydation mit H_2O_2 erfolgt Lösung unter Bildung einiger bis jetzt nicht definierter Körper. Darunter vielleicht Aceton (?). Durch Oxydation des Pigmentes mit Permanganaten in alkalischer Lösung entsteht Oxalsäure[4]). Durch abwechselnde Behandlung mit Kali und Salzsäure eine nicht genauer identifizierte Pigmentsäure[4]).

---

[1]) Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **20**, 364 [1886].
[2]) Abel u. Davis, Journ. of experim. Med. **1**, 361 [1896].
[3]) Spiegler, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 40 [1903].
[4]) Jones u. Auer, Amer. Journ. of Physiol. **5**, 321.
[5]) Buttlerow, Journ. d. russ. physikal.-chem. Gesellschaft **11**, 203.
[6]) Wolff, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 476 [1904].
[7]) Spiegler, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 253 [1907].

Hautmelanin.

Vorkommen:[1]) In der Negerhaut in Form von Pigmentkörnchen.

Darstellung: Die Pigmentkörnchen werden dargestellt durch Freimachen aus den Zellen durch Behandeln der Haut mit dem 20fachen Gewicht von 5proz. Kalilauge auf dem Wasserbad oder durch mäßig erwärmte konz. HCl. Es hinterbleibt nach tüchtigem Waschen ein Granula als Rückstand. Derselbe enthält viel Asche, darunter Ca, Mg, Fe, Si, P, H_2SO_4.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Pigmentkörner sind ganz unlöslich in kalten Alkalien, kalter oder warmer Salzsäure und organischen Solventien. In der gesamten Haut eines Negers von Durchschnittsgröße sind 3,3 g enthalten, bei der Annahme, daß der Körper 65% H_2O und 5% Mineralbestandteile enthält. Das freie Pigment (Pigmentsäure) geht durch längeres Erwärmen mit Alkali in Lösung und zeigt dann das klassische Verhalten der Pigmentsäuren. Zusammensetzung: 52,83% C, 3,86% H, 14,01% N, 3,6% S, —% Fe, 26,70% O für aschefreie Pigmentkörner; nach Behandeln mit warmem Alkali: 53,56% C, 5,11% H, 15,47% N, 2,53% S, 23,33% O.

Harnmelanin.[2])

Uromelanin s. bei Harnfarbstoffen S. 361.

Vorkommen: Als solches oder als farbloses Chromogen bisweilen, aber selten, im Harn von Trägern melanotischer Geschwülste. Bisweilen wird der Harn bereits in dunkler Farbe entleert, bisweilen farblos und erst durch Luftsauerstoff oder Oxydationsmittel gebräunt. Selten ist das Pigment in Form brauner Körner abgeschieden.

Darstellung: Melanin und Melanogen sind nur in seltenen Fällen der chemischen Analyse zugänglich gemacht. Im allgemeinen sind nur die qualitativen Harnreaktionen mitgeteilt (s. unten). Versuch der Darstellung eines Melanins aus einem Harn, der kein Melanogen enthält, ist von Mörner[3]) durchgeführt: durch Fällen mit Barytwasser und Aufnehmen des niedergeschlagenen Farbstoffes in Sodalösung. Aus dieser mit H_2SO_4 gefällt, wird der Farbstoff durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Essigsäure gereinigt.

Darstellung des Chromogens[4]) [5]): Durch Fällung mit essigsaurem Blei und Zersetzen des Niederschlags mit H_2S. Es hinterbleibt ein hellgelbes Filtrat, das beim Einengen allmählich dunkelt und schließlich das braune, flockige Pigment ausfallen läßt.

Physiologische Eigenschaften: Nach subcutaner Einverleibung von Melanin erscheint das Melanogen im Harn[6]). Die Reduktion erfolgt im wesentlichen in der Leber. Melanin wird beim Frosch nach subcutaner Einverleibung unverändert im Darm ausgeschieden[6]).

Der schwarze Farbstoff, der sich bei Ochronose des Knorpels[7]) im Knorpel findet und auch im Harn ausgeschieden wird, scheint dem Harnmelanin nahezustehen[8]). Exakte analytische Untersuchungen darüber liegen nicht vor. Eine Beziehung zu dem schwarzen Oxydationsprodukte der bei der Alkaptonurie ausgeschiedenen Homogentisinsäure ist denkbar[9]), da sich Ochronose mit Alkaptonurie vergesellschaftet[9]), ist aber nicht jedesmal vorhanden[10]).

Verhalten im Harn: Melanogenhaltiger Harn färbt sich an der Luft, ebenso durch Zusatz von Oxydantien, wie Salpetersäure[11]), Chromsäure[12]), Bromwasser[13]), Eisenchlorid[14]), schwarz

---

[1]) Abel u. Davis, Journ. of experim. Med. **1**, 361 [1896].

[2]) Über die sonst vorkommenden schwarzen und dunkeln Farbstoffe des normalen oder pathologischen Harnes s. S. 363 unter Harnfarbstoffe.

[3]) Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 66 [1887].

[4]) Pribram, Prager Vierteljahrsschrift **88**, 16 [1865].

[5]) Pribram u. Ganghofer, Prager Vierteljahrsschrift **130**, 77 [1876].

[6]) Helman, Arch. internat. pharm. **12**, 271 [1904], mit ausführlicher Literatur.

[7]) Virchow, Virchows Archiv **37**, 217 [1886].

[8]) Bostroem, Festschrift für Virchow **2**, 179. — Heile, Virchows Archiv **166**, 448 [1901]. — Hecker u. Wolff, Festschrift zur Feier des 50jährigen Bestehens des Krankenhauses Dresden. — v. Hansemann, Berl. klin. Wochenschr. **1892**, 27.

[9]) Albrecht, Zeitschr. f. Heilk. **1902**, 366. — Zdareck, Zeitschr. f. Heilk. **1902**, 377.

[10]) Langstein, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 144 [1904].

[11]) Bolze, Prager Vierteljahrsschrift **66**, 140 [1860].

[12]) Eiselt, Prager Vierteljahrsschrift **70**, 107 [1861]; **76**, 16 [1862].

[13]) Zeller, Archiv f. klin. Chir. **29**, 245 [1883].

[14]) v. Jaksch, Zeitschr. f. physiol. Chemie **13**, 385 [1889].

bis dunkelbraun. Zusatz von Reduktionsmitteln bringt die braune Farbe wieder zum Verschwinden[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften. Zusammensetzung: 55,76% C, 5,95% H, 12,27% N, 9,01% S, 0,20% Fe (das entsprechende Sarkomelanin der Kranken hatte die Zusammensetzung: 55,72% C, 6,00% H, 12,30% N, 7,97% S, 0,07% Fe). Der hohe Schwefelgehalt scheint Verunreinigung zu entstammen. Der Fe-Gehalt des Melanins nimmt durch Kochen mit 10% HCl ab bis auf 0,028%. Es zeigt der Körper vollkommen die Eigenschaften der Sarkomelaninsäure; unlöslich in Wasser, Äther, Amylalkohol, organischen Lösungsmitteln, verdünnten Säuren. Durch konz. H_2SO_4 gelöst, daraus mit Wasser wieder gefällt. Leicht löslich in fixen und kohlensauren Alkalien, auch in einfach saurem Natriumphosphat. Fällbar aus der alkalischen Lösung durch $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, Bleiacetat. Die alkalischen Lösungen zeigen ein starkes Absorptionsvermögen für Licht, vom Rot gegen das violette Ende zu stärker werdend. HNO_3 von 25% löst den Farbstoff mit gelber Farbe, NH_3-Zusatz vertieft die Färbung. Durch Schmelzen mit KOH[2]) wurden abgespalten: NH_3, Indol, Huminsäuren (?), Protocatechusäure (?). Eine Bromverbindung (?) entsteht aus melanatischem Harn durch Bromzusatz als amorpher, braunschwarzer Niederschlag mit 16,6% Br[3]). Das Chromogen ist im wesentlichen durch seinen leichten Übergang in Melanin ausgezeichnet, das in seinen Eigenschaften mit dem vorbeschriebenen übereinstimmt[4])[5]). Das gebildete oder künstlich erzeugte Melanin wird im Harn durch Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Aluminiumpulver, Zinkstaub + HCl) entfärbt bzw. zu Melanogen reduziert[6]).

Die Natur des Melanogens ist noch nicht aufgeklärt. Nach Eppinger[7]) scheint es identisch mit jenem Körper, der dem melanogenhaltigem Harn, auch nach Abscheidung des Melanins durch Oxydationsmittel, die Farbenreaktion nach Thormälen[8]) verleiht (d. h. mit Nitroprussidnatrium und Essigsäure entsteht Blaufärbung). Durch Fällung mit Quecksilberoxydsulfat wurde aus dem Harn eines Melanogen ausscheidenden Melanosarkomträgers ein krystallisierender Körper gefällt. In Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol löslich, in Äther unlöslich. Schmelzpunkt unscharf, bei 180° Verkohlung. Zusammensetzung: 31,30% C, 5,13% H, 11,78% N, 14,4% S, 37,38% O. Empirische Formel: $C_6H_{12}N_2SO_4$. Der Körper ist vielleicht die Ätherschwefelsäure einer **N-Methylpyrrolidinoxycarbonsäure.** Der Körper gibt intensiv die Reaktion nach Thormälen und wird durch Oxydationsmittel wie der ursprüngliche Harn schwarz; er erweist sich als ein Pyrrolabkömmling, der vom Tryptophan im weiteren Sinne abstammt. Tryptophanfütterung steigerte seine Menge um das 3fache im Harne. Tyrosin und Phenylalanin beeinflussen die Menge nicht.

Melanine bei Avertebraten.

Sepiaschwarz und Sepiasäure.

Zusammensetzung, variierend mit der Darstellungsmethode: 54,4% C, 3,05% H, 8,1% N[9]); 53,6—53,9% C, 4,02—4,04% H, 8,6—8,8% N[10]); 56,31—56,36% C, 3,56 bis 3,65% H, 12,21—12,44% N, 0,51—0,52% S für die Sepiasäure[11]).

Vorkommen:[12]) Im Sekret der Tintenbeutel von Sepien (Tintenfisch) in ungelöster, fein verteilter Form. Im Handel ist Sepia der Trockenrückstand eines alkalischen Extraktes der an der Luft getrockneten Tintenbeutel[13]). Der schwarze Farbstoff ist offenbar das Produkt einer fermentativen Einwirkung einer Tyrosinase auf Tyrosin oder einen tyrosinhaltigen, aromatischen Komplex im Beutelsekret[14]).

---

[1]) Pollack, Wiener med. Wochenschr. **1889**, 1473, 1516.
[2]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **15**, 186 [1891].
[3]) Zeller, Archiv f. klin. Chir. **29**, 245 [1883].
[4]) Pribram, Prager Vierteljahrsschrift **88**, 16 [1865].
[5]) Brandl u. Pfeiffer, Zeitschr. f. Biol. **26**, 372 [1890].
[6]) Helman, Arch. internat. pharm. **12**, 271 [1904], mit ausführlicher Literatur.
[7]) Eppinger, Biochem. Zeitschr. **28**, 181 [1910].
[8]) Thormälen, Virchows Archiv **108**, 313 [1887].
[9]) Desfosses u. Variot, Gazette médicale **1881**, 147.
[10]) Girod, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 96 [1881]; **101**, 1372 [1885]; Arch. de Zool. expérim. **10**, 1 [1882].
[11]) Nencki u. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 21 [1887].
[12]) Kobert, Wiener Klinik **1901**, Heft 4.
[13]) Landerer, Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharmazie **4**, 512 [1855].
[14]) v. Fürth u. Schneider, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 241 [1901].

Darstellung: Aus der Pigmentemulsion wird der Farbstoff durch kurzes Kochen mit ganz wenig KOH zusammengeballt, dann tagelang im Kontakt mit verdünnter KOH belassen. Nach Ansäuern und Auswaschen wird der Rückstand getrocknet[1]). Unter Umwandlung in Sepiasäure ist eine Reinigung durch Behandeln mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung und Fällung mit verdünnter Salzsäure möglich. Direkte Darstellung als Sepiasäure[2]) (analog den Melaninsäuren) erfolgt durch Extrahieren der Sepiabeutel mit warmer 10 proz. KOH, Fällen mit Salzsäure, Reinigung durch Umfällen mit Säure aus ammoniakalischer Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schwarzes, trocken stark glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in verdünnten Säuren und in Eisessig, leicht löslich in Alkalien, NH_3; daraus fällbar durch Neutralisieren oder Ansäuern. Durch HNO_3 entsteht in der Kälte ein braunrotes Produkt, in Alkalien braunrot löslich. Konz. H_2SO_4 löst erst in der Wärme. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt $CuSO_4$ oder Chlorzink einen schwarzbraunen, amorphen Niederschlag. Sehr resistent gegen Oxydationsmittel (Chlorkalk, chlorsaures Kali) und Reduktionsmittel (nascierender Wasserstoff) [2]) [3]) [4]).

Melaninähnliche Farbstoffe der Avertebraten.

Nicht genauer identifizierte Körper, den Melaninen sehr ähnlich.

Vorkommen: Im Gehäuse und Integument zahlreicher Mollusken, in denen sie höchstwahrscheinlich unter Mitbeteiligung des Lichtes durch Sauerstoffeinwirkung bzw. oxydative Prozesse entstehen[5]) [6]).

Darstellung: Aus den Hautdecken der Limnaeen (Limnaea stagnalis) [7]) durch Maceration mit HCl und Pepsinverdauung. Danach Waschen des ungelösten Pigmentes mit Wasser, Alkohol, Äther, Kaliumcarbonat und Wasser. Aus dem Schaalenpigment der Miesmuschel (Mytilus edulis, galloprovincialis) durch Zerkochen der Schalen mit Säure, Aufnehmen des ungelösten Pigmentes mit $^1/_4$-Normalnatronlauge (nur partielle Lösung) und Fällen der Lösung mit Säure[8]). Ebenso aus den schnabelförmigen Kiefern von Sepia[9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Limnaeenmelanin ist unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren und organischen Lösungsmitteln; wird von Salpetersäure angegriffen. Chlor bleicht das Pigment.

Mytiluspigment (Zusammensetzung: 62,05% C, 3,9% H, 7,7% N, 0% Fe) zeigt alle klassischen Merkmale der Melaninsäuren. Fällbar aus alkalischer Lösung durch Mineralsäuren oder Essigsäure, fällbar durch $CuSO_4$, $AgNO_3$, Pb-Acetat.

Melolonthamelanin. Aus Maikäfern[10]). Durch Extrahieren mit 20 proz. Kochsalzlösung und einer kleinen Menge mit Essigsäure angesäuerter Kaliumacetatlösung. Daraus Fällung als Kupfersalz mit $CuCl_2$, dann Überführen in das Kalisalz, Behandeln mit KOH, zuletzt Fällen mit Essigsäure. Zusammensetzung: 52,04% C, 5,53% H, 10,99% N, 1,82% S. Zeigt die Klasseneigenschaften der natürlichen Melanine (s. S. 293).

Melanoidine und Melanoidinsäuren.

Zusammensetzung aus Serumalbumin durch 25 proz. HCl: 66,27% C, 5,49% H, 5,57% N [11]); aus Wittepepton mit H_3PO_4: 60,34% C, 4,86% H, 8,09% N, 0,96% S [12]); aus Antialbumid mit 10 proz. H_2SO_4: 54,26% C, 6,94% H, 12,00% N, 7,70% S [12]); aus Antialbumid mit 10 proz. H_2SO_4, aber 110 Stunden Hydrolysenzeit: 58,05% C, 7,39% H, 11,92% N,

---

1) Desfosses u. Variot, Gazette médicale **1881**, 147.
2) Nencki u. Sieber, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **24**, 21 [1887].
3) Vgl. ältere Arbeiten: Prout, Annals of Philosophie by Thomson **5**, 417 [1815]. — Bizio, Journ. f. Chemie u. Physik **45**, 128 [1825]. — Schwarzenbach, Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharmazie **11**, 34 [1862]. — Hosaeus, Archiv d. Pharmazie [2] **120**, 27 [1864].
4) Palladino, Biochem. Zeitschr. **16**, 37 [1909].
5) Faussek, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie **65**, 112 [1898].
6) List, Archiv f. Entwicklungsmechanik **8**, 618 [1899].
7) André, Revue suisse de Zoologie Genève **3**, 429 [1895].
8) Wetzel, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 388 [1900].
9) Strahl, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1848**, 349.
10) Ishizaka, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 198 [1908].
11) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **39**, 1 [1897].
12) Samuely, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 355 [1902].

4,35% S [1]); aus Hemipepton mit 10 proz. H_2SO_4: 61,50% C, 3,97% H, 10,23% N, 2,98% S [1]); aus Pferdefibrin mit HCl: 68,93% C, 7,9% H, 1,65% S [2]); aus Serumeiweiß mit HCl: 61,76% C, 5,02% H, 7,17% N, 3,50% S [3]); aus Serumeiweiß mit HCl: 61,95% C, 5,02% H, 7,02% N, 4,2% S [3]). Der Schwefelgehalt ist in hohem Grade vom Ausgangsmaterial abhängig [2]), da eine Melanoidinsäure aus Gelatine 1,35—2,30%, aus Gänsefedern 7,2%, aus Artolin von Weizenmehl 3,34% S enthält [4]). Auch Jod des Ausgangsmaterials tritt in das Melanoidin ein. Aus Badeschwamm 4,17% J. [4]). Aus Nucleinsäuren entstehen P-arme Melanoidine mit 0,48—1,02 bzw. 0,79—0,80% Phosphor [4]) [5]). Sämtliche Analysen sind von untergeordnetem Werte, da anscheinend Substanzgemische unreiner Kondensationsprodukte vorliegen.

Definition: Substanzen bzw. Substanzgemische, die durch Hydrolyse von Eiweißkörpern mit konz. siedenden Säuren entstehen. Die Zusammensetzung wechselt mit der Natur und Reinheit des Ausgangsmaterials und der Intensität der Zersetzung. An dem Aufbau bzw. an der Bildung dieser Körper sind die sog. chromogenen Kerne des Proteinmoleküls beteiligt, von denen heute das Tyrosin bzw. das Oxyphenyläthylamin und vor allem das Tryptophan erkannt sind. Die Bildung wird vermittelt durch einen Oxydationsprozeß, da eine Hydrolyse mit Säuren und Zinnchlorür zu farbloser Hydrolysenflüssigkeit führt.

Gemeinsame Merkmale: [1]) [3]) [6]) Die Melanoidine haben ganz die chemischen und physikalischen Eigenschaften der natürlichen Melanine, d. h. sie sind amorphe Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien, löslich in konz. H_2SO_4 und unter Oxydation in konz. HNO_3. Sie gehen durch Behandeln mit stärkeren Alkalien in der Kälte oder durch Erwärmen mit Alkalien oder NH_3 in die Melanoidinsäuren über (entsprechend den Melaninsäuren) und besitzen dann die Löslichkeit in fixen und flüchtigen Alkalien. Aus dieser Lösung werden sie durch Mineralsäuren oder als Salze durch Schwermetallsalze ausgefällt. Auch sind sie durch Salzsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbar. Bei der Kalischmelze entstehen Skatol- und Indolgeruch. Mit Zinkstaub erhitzt geben Melanoidin, Melanoidinsäure sowie deren Nitrierungs- bzw. Oxydationsprodukte mit HNO_3 Pyrrol, mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhitzt, liefern sie Pyridin. Greifbare Spaltprodukte durch Oxydation oder Reduktion sind bisher nicht isoliert.

Künstliche, melaninähnliche Farbstoffe aus einfachen Chromogenen bekannter Zusammensetzung.

Zusammensetzung: 52,77% C, 4,16% H, 7,62% N, reichlich O, 35,45% Asche aus Tyrosin durch Pilztyrosinase. Zum Vergleich: Aus Tyrosin durch vorsichtige Oxydation mit chlorsaurem Kali entsteht ein, allerdings alkalilöslicher, Körper: 52,19% C, 4,75% H, 6,43% N [5]).

Entstehung: [7]) Die im Eiweißmolekül enthaltenen Substanzen der aromatischen Gruppen, das **Tryptophan** [8]) und **Tyrosin** [9]) sowie dessen Derivate **Oxyphenyläthylamin** [10]), ferner das im Organismus vorkommende **Adrenalin** [10]) gehen durch Einwirkung oxydativer Fermente (und zwar sog. **Tyrosinasen** tierischen und pflanzlichen Ursprungs) in schwarzgefärbte Substanzen über. Es bedarf weiterer Studien zur Feststellung, wieweit diese oxydativen Prozesse im Tierkörper Platz greifen. Jedenfalls ist das gemeinsame örtliche Vorkommen von Tyrosinase und Pigmenten von Bedeutung [9]) [11]) [12]) [13]) [14]). Die durch Oxydation entstehenden dunklen Körper sind nur wenig untersucht. Sie gleichen in ihren Eigenschaften den echten Melaninen resp. dem wohl analog entstandenen Sepiamelanin.

---

[1]) Chittenden u. Albro, Amer. Journ. of Physiol. **2**, 291.
[2]) Rosenfeld, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 51.
[3]) Samuely, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 355 [1902].
[4]) Ishizaka, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **58**, 198 [1908].
[5]) Osborne u. Harris, Zeitschr. f. physiol. Chemie **36**, 117 [1902].
[8]) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **39**, 1 [1897].
[6]) Neuberg, Zeitschrift f. Krebsforschung **8** [1910].
[7]) E. Abderhalden u. M. Guggenheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 331 [1908]; **57**, 329 [1908]. — Neuberg, Biochem. Zeitschr. **8**, 383 [1908].
[9]) v. Fürth u. Schneider, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 241 [1901].
[10]) Neuberg, Virchows Archiv **192**, 514 [1908]. — E. Abderhalden u. M. Guggenheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 329 [1908].
[11]) Dewitz, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1902**, 327.
[12]) Gessard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **139**, 644 [1904].
[13]) Phisalix, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **58**, 17 [1905].
[14]) Durham, Proc. Roy. Soc. **74**, 310 [1904].

Darstellung eines Melanins aus **Tyrosin** durch Pilztyrosinase (aus Agaricus campestris[1]) und Agaricus melleus oder Russula delica[2]) führt zu Melaninsuspensionen, die mit Wasser gewaschen, durch Zentrifugieren sedimentiert und wiederholt mit Alkohol und Äther kalt und warm erschöpft werden. Zur Beseitigung von Eiweißresten kann auch mit rauchender Salzsäure 2 Stunden lang gekocht werden[3]).

Darstellung eines Melanins aus **Adrenalin**[4]) mit Sepiatyrosinase (1,25 g aus 12 g Adrenalin). Zusammensetzung: 60,64% C, 5,20% H, 7,07% N. Braunschwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, organischen Lösungsmitteln, Mineralsäuren. Durch Kochen mit NaOH wird ein Teil gelöst. Die Asche enthält Ca, Mg, P, S, Fe. Löslich in konz. H_2SO_4, HNO_3, H_2O_2. Durch trocknes Erhitzen entweichen Dämpfe, die nach Methylamin riechen und positive Fichtenspanreaktion auf Pyrrol geben. Ebenso durch Kalischmelze. Der durch Nitrieren mit HNO_3 und nachfolgende Wasserfällung gewonnene Körper gibt ein Ag-Salz von der Zusammensetzung 17,48% C, 1,0% H, 4,55% N, 44,17% Ag.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und indifferenten Lösungsmitteln, unlöslich in starken, auch kochenden Alkalien und rauchender Salzsäure. Durch rauchende HNO_3 erfolgt Lösung zu braunroter Farbe, in der durch Wasser ein lehmfarbiger Niederschlag entsteht, der sich durch Aceton oder Alkohol-Essigätherzusatz löst. Durch Schmelzen entsteht ein brauner, alkalilöslicher Körper (analog der Melaninsäure), der daraus mit Mineralsäuren fällbar ist. Das ursprüngliche wie das saure Produkt liefert bei der Kalischmelze flüchtige, fäkulent und nach Fettsäure riechende Körper.

Lipochrome.

Definition: **Lipochrome** oder **Fettfarbstoffe** sind Körper von gelber bis roter Farbe, die in der Tier- und Pflanzenwelt weit verbreitet sind. Ihre Zusammensetzung und chemische Natur ist noch ganz unbekannt. Sie werden durch gemeinsame qualitative Allgemeinreaktionen zu einer Gruppe vereint (s. unten). Nur ganz vereinzelte der tierischen Lipochrome sind in krystallisiertem Zustand gewonnen, die Mehrzahl bildet amorphe, salbenartige Substanzen, deren Reinheit und vor allem deren Einheitlichkeit nie gewährleistet ist. Dementsprechend sind die Angaben der Autoren über Verschiedenheiten im Auftreten qualitativer Reaktionen (Löslichkeit, spektroskopisches Verhalten, Färbung usw.) wohl eher durch methodische Differenzen und Fehler als durch eine wirklich substantielle Verschiedenheit der präparierten Lipochrome zu erklären. Versuche, die große Gruppe der Lipochrome durch Löslichkeitsverschiedenheit und nach spektroskopischen Differenzen zu trennen, sind gemacht (vgl. Kühne)[5]). So finden wir chloroform- und ätherlösliche Lipochrome mit 2 Absorptionsstreifen in diesem Lösungsmittel als **Chlorophane** und alkohollösliche Körper mit 1 Absorptionsstreifen als **Rhodophane** bezeichnet. Wenn es auch den Anschein hat, daß es spezifisch verschiedene Lipochrome gibt, etwa gelbe neben roten, so ist eine Trennung in Gruppen auf Grund von Löslichkeitsverschiedenheiten nicht beweisend. Die mangelnde Methodik der Darstellung, die gegenseitige Beeinflussung solcher lipoider Körper in ihren physikalischen Eigenschaften, die Labilität des chemischen Verhaltens und der Eigenfarbe durch Eingriffe, Lösungsmittel, Reaktion und Licht, alles das gestattet es nicht, die große Gruppe jetzt bereits in Einzelindividuen zu zerlegen oder gar diese mit zahlreichen wohlklingenden Namen zu belegen (vgl. Krukenberg[6]) und Merejowsky)[7]). Spezielle Eigennamen sollen vorerst nur den wirklich gut gereinigten und krystallisierenden Körpern vorbehalten sein. Es sei daher bezüglich der Eigenschaften stets im folgenden auf die Klassenmerkmale verwiesen, um Wiederholungen zu vermeiden. Literatur findet sich dann im Abschnitt „Vorkommen". Die Reihenfolge folgt dabei dem üblichen zoologischen System.

Vorkommen: Es ist nicht möglich, hier alle auf Lipochrome untersuchten Individuen anzuführen; es mögen die Gattungsnamen oft genügen. Bei Protozoen: Bei der Flagellate

[1]) v. Fürth u. Jerusalem, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **10**, 131 [1907].
[2]) Abderhalden u. Guggenheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 331; **57**, 329 [1908].
[3]) Gessard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **138**, 1086 [1903].
[4]) Neuberg, Zeitschr. f. Krebsforschung **8** [1910].
[5]) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 341 [1878]; **4**, 169 [1882].
[6]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 1 [1882].
[7]) v. Merejkowsky, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 1029 [1881]; Bulletin de la Soc. Zool. de France **1883**.

Euglena sanguinea[1]), fehlen bei Schizomyceten und Myxomyceten[2])[3]). Coelenteraten. 1. Spongien:[4]) Bei Suberites, Myxilla, Clathria, Tedania, Papillina, Tethya, Halichondria[5]) und viel anderen. 2. Hydrozoen[6])[7]): Tubularia, Pennaria, Antenularia, Astroides, Melithea, Gorgonia. Bei Anthozoen[8]) in Pocillophora, Stylophora, Seriatopora, Madrepora, Favia, Galaxea, Montipora, Turbinaria, Tubiporaarten vertreten. Echinodermen[7])[9]) in Asteroiden: In der Haut von Astropecten aurantiacus, Uraster rubens, von Goniaster equestris, Asterias glacialis[5]), Solaster papposa[5]), in Integument und Ovarien von Asterina gibbosa[5]), Cribella occulata, im Blut und der Perivisceralflüssigkeit, den Ovarien, Polischen Blase und Verdauungsdrüsen von[5])[9]) Holothuria nigra und Holothuria Poli. Bei Würmern: In Asterroiden, Siphonostomen, Serpulaceen[7]); in der Haut von Arenicola piscatorum[5]), Cirratulus tentaculatus und cirratus, bei Nereisarten, in Haut und Darmrohr von Lumbricus terrestris[5]), in der Leber einiger Ascidien, Cynthien, Didemmen und Bryozoenarten[10]), u. a.[5]) Lepralia foliaea, Stylea grossularia, Botryleus violaceus, Acidia virgine, Cynthia. Bei Mollusken[11]): u. a. in den Gehäusen von Littorinia, gelben Pectenvarietäten, Cassis-, Mitra-, Strombus-, Cyprea-, Turbinella-, Murex-, Comusarten. Bei Crustaceen: Im Blut, in der Schalenhaut, Hypodermis, im Dotter der Eihülle und der Leber zahlreicher dekapoder Crustaceen, Copepoden und Phylopoden, genauer bezeichnet als **Tetronerythrin**, **Cyanokrystallin**, **Crustaceorubin**, **Hepatochrom**, **Vitellorubin**, **Diaptomin** (Literatur s. bei Einzelbesprechung), wahrscheinlich untereinander verwandt oder identisch. Bei Arthropoden: In Schmetterlingslarven[12]), bei rotgefärbten Käfern, u. a. Lina populi, Lina tremulae, Coccinella septempunctata und Coccinella quatripunctata, Clythra, Pyrochroa coccinea, Pyrrhocoris, in den Flügeldecken[13])[14])[15]). Bei Wirbeltieren[16]): Im Integument von Fischen, Goldfischen, Barbus und Cyperus, Luvarus, Muraena (als ein sog. **„Zoonerythrin"** bzw. **Zoorubin**), in dem Integument, dem Fett und Retinaepithel von Fröschen (bez. als **Lipochrin**). Im Integument von Schlangen (angeblich als **Lacertofulvin**), in Eiern und Fettkörpern und Haut von Xylon, Rana, Salamandra, Bufo, Triton (= **Lipochrin**). Bei Vögeln in den Rosen von Auerhahn und Birkhahn[17]), in Flamingofedern (bez. als **Zoonerythrin**), in der Epidermis der Vogeltarsen (= **Coriosulfurin**), in den Federn bunter Vögel (Calurus-, Cartinga-, Phoenicopterus-, Cardinalis-, Pyrocephalus-, Ibis-, Garrulusarten (bez. als **Zoonerythrin**); bei Euphone-, Oriolus-, Fringilla-, Apronuctus-, Certhiola-, Chlorophanesarten (bez. als **Zoofulvin**); bei Paradiesvögeln (= **Paradisofulvin**), Papageien (= **Psittacofulvin**) und Spechtvarietäten (**Picofulvin**). Die Verschiedenheit und Individualität der einzelnen Farbstoffe[16]) ist sehr fraglich, mindestens ihre Namengebung wertlos. Bei Säugetieren im Fettgewebe, Blutserum[18])[19]), serösen Flüssigkeiten[19]), Milchfett, Retinafettkügelchen[20])[21]) und im Corpus luteum (**Lutein**)[22]).

Allgemeine Darstellung: Im Prinzip für alle Lipochrome, einerlei welcher Provenienz, gültig. Man erhält Lipochrome durch Extrahieren der frischen oder getrockneten, ev. auch

[1]) Bütschli, Bronns Klassen und Ordnungen Protozoa **2**, 87, 733 [1883].
[2]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Vorträge **1886**, 122.
[3]) Kutscher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 360 [1898].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, II, 111 [1880]; **2**, III, 36, 108 [1882].
[5]) MacMunn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 51 [1889].
[6]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 92 [1882].
[7]) v. Merejowski, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 1029 [1881].
[8]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 55, 62, 88, 94 [1882].
[9]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, I, 179 [1882].
[10]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Vorträge **1886**, 135.
[11]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Vorträge **1886**, 142; Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1883**, 785.
[12]) Newbigin, Nature Science 8, 176 [1896].
[13]) Zopf, Beiträge z. Physiol. u. Morphol. d. niederen Tiere **1892**, 2. Heft, S. 12; **1893**, 3. Hef, S. 32.
[14]) Physalix, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **118**, 1282 [1894].
[15]) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1460 [1897].
[16]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, III, 72 [1880]; **2**, II, 43, 50, 55, 128 [1882].
[17]) Wurm, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie **1871**, 535. — Thudichum, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1869**, 1.
[18]) Gallerani, Boll. della Soc. Eustach Cam. **2**, 5 [1904].
[19]) Zoja, Reale Inst. Lombardo di sc. lettere [2] **27**, 839 [1904].
[20]) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 341 [1878].
[21]) Capranica, Archiv f. Physiol. u. Anat. **1877**, 273.
[22]) Staedeler u. Holm, Journ. f. prakt. Chemie **100**, 142 [1867].

vorher entkalkten und angesäuerten Gewebsteile durch Extrahieren mit organischen Lösungsmitteln, am besten mit heißem oder kaltem Alkohol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Die Wahl des Lösungsmittels ist davon abhängig, ob etwa lipochromfremde Farbstoffe mit in Lösung gehen. Zur Beseitigung mitgelöster Fettsubstanzen wird die alkoholische Lösung mit alkoholischer Lauge gekocht, wobei Lipochrome nicht verseift oder verändert werden. Aus der alkalischen Lösung kann das Lipochrom direkt oder nach Ansäuern mit Petroläther oder Äther oder Chloroform aufgenommen werden. Die Extraktion kann durch vorheriges Aussalzen des Farbstoffes durch Kochsalzsättigung erleichtert werden. Die Verdunstungsrückstände werden mit Äther oder Alkohol gewaschen. Krystallisationsversuche sind mit zahlreichen organischen Lösungsmitteln zu versuchen durch Abdunsten der entsprechenden Lösungen. Der qualitative Nachweis kann ev. direkt durch spektroskopische Analyse des frischen Alkoholauszuges oder durch Identifikationsreaktionen des gereinigten Produktes geschehen (s. unten).

Klassenmerkmale: Salbenartige, gelb oder rot oder orange (Gemische?) gefärbte Rückstände, wenn krystallisiert, dann in Nadeln erhalten. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Ölen und Fetten mit gelber bis gelborange Farbe. Unlöslich in kaltem und heißem Wasser, Laugen und verdünnten Säuren. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln können unzersetzt eingedampft werden. Erhitzen in alkoholischer Alkalilösung zersetzt und verändert nicht. Chloroformlösungen geben den Farbstoff nicht an Alkalilösungen ab. Die Lipochrome sind in alkoholischer und anderer Lösung lichtempfindlich. Die gelbe Farbe blaßt ab. Die Verdunstungsrückstände sind an der Luft und am Licht sehr empfindlich und bleichen mehr oder weniger schnell. Das Bleichungsprodukt ist unbekannt, aber jedenfalls nicht als Cholesterin identifiziert[1]). Durch Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure geben Lipochrome, in Lösung oder Substanz verwendet, einen Farbenumschlag in Blau—Blaugrün—Violett bzw. bis Braun. Der Ausfall und die entstehende Farbenqualität wird offenbar stark durch Beimengung fremder Substanzen beeinflußt. Zusatz von Jodkalium in Alkali zu einer alkoholischen Lipochromlösung erzeugt Farbenumschlag in Blaugrün (inkonstante Reaktion bei tierischen Fettfarbstoffen). Spektroskopisch[2]) [3]) zeigen Lipochromlösungen keinen oder auch 2 Absorptionsstreifen, seltener sind 3 Streifen in der blauen Zone des Spektrums. Die Absorptionsbänder sind unscharf begrenzt; das eine in der Nähe von F, das andere zwischen F und G. Die Breite und Lage der Streifen ist mit dem Lösungsmittel veränderlich. Desgleichen mit der Konzentration in Alkohol und Äther sind sie dem violetten Spektrumsende, in Schwefelkohlenstoff dem roten Ende genähert. In Chloroform und fetten Ölen liegen sie in der Mitte. In starker Konzentration ist meist das ganze violette Ende des Spektrums von D ab verdunkelt. Im Durchschnitt, an zahlreichen Lipochromen von Echinodermen[2]) geprüft, liegt der erste Streifen um $\lambda = 507$—474—$464\ \mu\mu$ [2]), der zweite, wenn vorhanden, um $\lambda = 465$—$446\ \mu\mu$ in Chloroformlösung. Die Angaben der Spektralbilder bei verschiedenen Autoren erfüllen nicht die Forderung ganz strenger spektrophotoskopischer Untersuchung. Lipochrome sind C-, H- und O-haltig, aber N-frei.

Lipochrom aus Euglena viridis.[4])

Vorkommen: In der Flagellate Euglena viridis und E. sanguinea.

Darstellung: Durch Extraktion mit kaltem und siedendem Alkohol. Beim Abdunsten hinterbleiben kleine, granatrote Krystalle. Umkrystallisieren aus Alkohol.

---

[1]) Henze, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 109 [1904].

[2]) Mac Munn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 51 [1890].

[3]) Ältere Literatur zu Lipochrom im Tierenreich: Goebel, Schweiggers Journal **39**, 426 [1823]. — v. Wittich, Journ. f. pathol. Anat. **27**, 573 [1863]. — Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 1 [1882]. — v. Merejkowsky, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **93**, 1029 [1881]; Bulletin de la Soc. Zool. de France **1883**. — Über Chromophane s. Schwalbe, Handbuch der ges. Augenheilkunde (Gräfe-Sämisch) **1**, 414 [1874]. — St. Capranica, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1877**, 283. — Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 341 [1878]; **4**, 169 [1882]. — Über Zoonerythrin (= Tetronerythrin) = Lipochrom vgl. Bogdanow, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **45**, 688 [1857]. — Wurm, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie **31**, 535 [1871]. — Krukenberg, Centralbl. d. med. Wissensch. **1879**, Nr. 40; Vergleichend physiol. Studien **1**, II, 67; III, 114; IV, 30; V, 87 [1880]; **2**, I, 165; III, 135 [1882]. Die neuere Literatur bei jedem Produkt angeführt.

[4]) Kutscher, Zeitschr. f. physiol. Chemie **24**, 360 [1898].

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wetzsteinförmige Krystalle. Schmelzpunkt ohne Zersetzung bei 103—105°. Die Schmelze krystallisiert wieder. In alkoholischer Lösung Blaufärbung mit 50proz. H_2SO_4, Grünfärbung durch 50proz. NHO_3. Prononciertes Rot mit 12proz. HCl. Sonst Eigenschaften der Lipochrome. Spektroskopisch: Auslöschung vom Teilstrich 62 ab (bei *D* liegt 50, bei *E* 70 der angewandten Skala) in ätherischer Lösung. Auslöschung im violetten Ende vollkommen. Keine scharfe Begrenzung bei 62 im Grün. Nach Verdünnung treten keine charakteristischen Absorptionsstreifen auf.

Lipochrome aus Spongien und Korallen und Holothurien.

Darstellung: Durch Auskochen mit Alkohol, Verseifen der Fette mit heißen alkoholischen Lösungen von Kali, Abdampfen des Alkohols, Sättigen der konz. Lösung mit NaCl und Aufnehmen in Petroläther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Rückstände rot bis gelb; geben die charakteristischen Lipochromreaktionen (s. diese). Im speziellen: Die alkoholischen Lösungen sind gelb bis gelbrot. Die Spektra sind im einzelnen verschieden[1]). Lipochrom aus Holothurienblut: Ein schlecht begrenztes Band im blauen Ende vom Grün um $\lambda = 526—474\,\mu\mu$, am dunkelsten bei $\lambda = 507\,\mu\mu$. Aus *Holothuria Poli*: Desgleichen $\lambda = 523—468\,\mu\mu$, am dunkelsten bei $\lambda = 503\,\mu\mu$ in Alkohol. Der Verdunstungsrückstand, in Äther gelöst, ist gelb, in Chloroform orange: Ein Absorptionsband bei $\lambda = 523—471\,\mu\mu$. Der Ätherextrakt aus dem Ovarienlipochrom von Holothuria nigra zeigt ein Band am blauen Ende vom Grün bei $\lambda = 507$ bis $471\,\mu\mu$, mit Beginn bereits bei $\lambda = 520\,\mu\mu$. Ein ätherunlöslicher Anteil des alkohollöslichen Rohproduktes ist in Chloroform mit reiner roter Farbe löslich. Lipochrom aus *Asterias glacialis:* In gelber alkoholischer Lösung ein Band bei $\lambda = 507—474\,\mu\mu$. Die Ätherlösung dieses Alkoholrückstandes ist gelb, zeigt ein Band bei $\lambda = 503—468\,\mu\mu$. Ätherrückstand ist rot, in Chloroform orange, löslich mit 1 Band von $\lambda = 512—465\,\mu\mu$. Ein Lipochrom aus dem Jntegument von Goniaster equestris zeigt in orangeroter, alkoholischer Lösung 2 Absorptionsstreifen bei 1. $\lambda = 503—471\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 462—443\,\mu\mu$. Der Rückstand der alkoholischen Lösung ist in Chloroform orangefarbig löslich. In dieser Lösung besteht 2 Streifen von $\lambda = 505$ bis $478\,\mu\mu$ und von $\lambda = 474—449\,\mu\mu$; in ätherischer gelber Lösung von $\lambda = 503—471\,\mu\mu$ und $\lambda = 462—441\,\mu\mu$ (?) u. a. m.

Crustaceorubin.[2])

(Wohl identisch mit Tetronerythrin.)

Vorkommen:[3]) In der Schale, Hypodermis, Blut und Verdauungsdrüsen von Crustaceen (Astacus nobilis, Homarus vulgaris, Nephrops vulgaricus). Die Panzer des Flußkrebses sind graubraun, des Hummers blauschwarz; die Hypodermis darunter ist rot, bei Nephrops orangerot über einer roten Hypodermis. Der blaue Farbstoff Cyanokrystallin (s. unten) ist ein Chromogen des roten Crustaceorubins und geht leicht in dieses über[2]) [3]) [4]).

Darstellung: Als Rohprodukt[2]) aus der roten Hypodermis mit kochendem Alkohol, Erwärmen des Extraktes auf dem Wasserbad mit einigen Tropfen NaOH, Sammeln des abgeschiedenen Produktes und Waschen mit Alkohol und verdünnter Essigsäure; zuletzt wieder Abdunsten aus Alkohol oder Äther. Aus blauen cyanokrystallinhaltigen Schalen durch Entkalken derselben mit der eben ausreichenden Menge 0,1 proz. HCl zu eben neutraler Reaktion und Erwärmen, oder durch Hydrolyse der Schalen mit Säure und Extrahieren des gebildeten roten Farbstoffes mit Äther. Krystallisiert[5]) aus der mit Wasser aufgekochten Hypodermis von Homarus durch Extraktion mit gleichen Mengen Alkohol und Äther. Beim spontanen Verdunsten scheiden sich hexagonale rote Kryställchen ab, die trocken einen violetten Metallglanz besitzen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Petroläther mit gelber, in Alkohol mit roter, in Benzin und Chloroform mit rötlicher Farbe. Die Trockenrückstände der gelben Lösung sind rot. Die Substanz ist in Lösungen instabil und bleicht bald im Licht und Dunkeln. Am stabilsten in Benzollösung. Doch auch in dieser

[1]) Mac Munn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 51 [1889].
[2]) Newbigin, Journ. of Physiol. **21**, 237 [1897].
[3]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **17**, 12 [1877].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 39 [1882].
[5]) Pouchet, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **74**, 717 [1872]; Journ. d'Anat. et Physiol. **12**, 10 [1876].

Lösung bestehen Veränderungen, da dieselbe bald die Grünfärbung mit H_2SO_4 verliert. Crustaceorubin ist löslich in eiweißhaltigen Lösungen, aus denen es mit dem Protein durch alle Eiweißfällungsmittel gefällt wird. Als Säure bildet es mit Alkalien und Erdalkalien wasser- und alkaliunlösliche, orangerote Salze. Die Salze sind unlöslich in Alkohol, löslich in Äther, Petroläther, Benzol. Das freie Lipochrom ist aus der alkoholischen Lösung durch Bleizucker violett fällbar[1]), nicht fällbar durch Fe, Cu, Ag, Zn-Salz[2]). Mit konz. H_2SO_4 und HNO_3 erfolgt in Lipochromlösung sofort leuchtende Blaufärbung, die durch Luft und Chlor gebleicht wird. Spektroskopisch: in starken Lösungen erfolgt Lichtabsorption im ganzen Rot, weniger im Grün; in dünner Lösung: schlecht begrenztes Absorptionsband nahe bei *F*, stärkste Dichte von $\lambda = 500—459\,\mu\mu$. Durch Zusatz von HNO_3, HCl oder NH_3 erfolgt keine Verschiebung des Bandes.

Cyanokrystallin.[3])[4])

Vorkommen: In den blau bis blaugrau gefärbten Panzern und Hypodermisanteilen von Astacus fluvitialis und Homarus vulgaris.

Darstellung:[3]) Möglich durch Lösen der Kalkbestandteile mit 0,1 proz. HCl bis zu eben neutraler Lösungsreaktion unter Vermeidung von Wärme. Die entstehende blaue Lösung enthält den Farbstoff, der durch Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgefällt wird und nicht ohne partielle Veränderung in Alkohol aufgenommen wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In wässeriger Lösung erfolgt durch Erwärmen auf 45—50° violettrote, dann rote Färbung. Dieser Farbenumschlag erfolgt sofort durch Säurebehandlung (Mineralsäuren und organische Säuren). Durch NH_3 zu der $CaCl_2$-haltigen blauen Lösung in geringer Menge blaue Fällung, die schnell purpurrot wird. Durch NaOH sofort rote Fällung. Durch H_2S langsame Entfärbung. CO und CO_2 ohne Einfluß. Das Cyanokrystallin ist aus der wässerigen neutralen Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$ bei Anwesenheit von $(NH_4)Cl$, nicht mit NaCl und $MgSO_4$ aussalzbar. Das rote Umwandlungsprodukt ist Crustaceorubin, in das es unter Abspaltung einer komplexen Base[3])[4])[5]) zerfällt. Die Base ihrerseits zerfällt beim Behandeln des Farbstoffes mit heißem Wasser oder Säure sofort in eine einfachere flüchtige Base (Trimethylamin?)[3]).

Crustaceofulvin.

Definition: Willkürliche Bezeichnung für einen gelben Farbstoff, der bei der Alkoholextraktion mit dem Crustaceorubin in Lösung geht, aber bei der Behandlung mit Alkali gelöst bleibt, also lösliche Alkalisalze bildet. Von Newbigin[3]) auch wegen des Vorkommens in der Leber (?) als **Hepatochrom** bezeichnet und nicht zu den Lipochromen gerechnet. Beweise für und gegen eine Verschiedenheit von Lipochromen bestehen nicht. Vielleicht ist der gelbe Körper eine Vorstufe des roten.

Vorkommen:[3]) In den das Crustaceorubin enthaltenden Anteilen der Crustaceenpanzer, in der Leber und den Eiern von decapoden Crustaceen, die Crustaceorubin im Integument führen, und in den Verdauungsdrüsen von Nephrops[3]).

Darstellung: Indirekt durch Fällen des Crustaceorubins aus dem alkoholischen Gewebsextrakt mit Alkali und Aufnehmen aus der alkalischen Lösung mit Äther oder direkt aus Hummerpanzern oder Lebergewebe durch Auskochen mit Alkali und Aufnehmen in Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Leicht löslich in Äther, Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Der Trockenrückstand ist lichtempfindlich. HNO_3, die HNO_2 enthält, färbt ihn erst gelb, dann grün, konz. H_2SO_4 färbt angeblich nicht blau (?).

Tetronerythrin.

Definition: Rotes Lipochrom, vermutlich identisch oder gewiß biologisch nahe verwandt mit Crustaceorubin.

Vorkommen: Im Blut[6]), im Exoskelett der Hypodermis, Leber[7]) und Ovarien[8]) höher organisierter Crustaceen, besonders bei Homarus vulgaris oder Krabbenarten. Die

[1]) Lasseigne, Journ. de Pharmacie [2] **6**, 174 [1820].
[2]) Maccaire, Schweiggers Journ. **33**, 257 [1851].
[3]) Newbigin, Journ. of Physiol. **21**, 237 [1897].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 71 [1882].
[5]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 39 [1882].
[6]) Halliburton, Journ. of Physiol. **6**, 300 [1885].
[7]) MacMunn, Proc. Roy. Soc. **35**, 132 [1883].
[8]) Heim, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 722 [1892].

Menge im Blut ist sehr wechselnd[1]) und kommt nur bei weiblichen Individuen im Blut vor, u. a. Maja, Platycarcinus[2]).

Darstellung:[3]) Aus Blut durch Versetzen mit Alkohol, Eindampfen des Fällungsfiltrates, wobei flockige Abscheidung erfolgt, die mit roter Farbe in Alkohol oder Äther löslich ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther mit orangegelber, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit rosenroter Farbe. Gibt die charakteristischen Gruppenreaktionen der Lipochrome (s. dort). Der trockne, salbenartige Verdunstungsrückstand färbt sich mit konz. H_2SO_4 erst blaugrün, dann violett, mit konz. HNO_3 flüchtig blaugrün. Im Vakuum entfärbt sich der feste Körper, ebenso im Licht und durch Oxydationsmittel. Das Absorptionsspektrum zeigt einen für Lipochrome typischen Streifen zwischen *F* und *G*.

Vitellolutein, Vitellorubin.

Definition:[4]) Wohl identisch bzw. nahe verwandt mit Crustaceorubin und Tetronerythrin. Sehr typisches und in krystallisiertem Zustand zugängliches Lipochrom. (Vgl. das gemeinsame Vorkommen eines roten und gelben Körpers mit Crustaceorubin.)

Vorkommen: In den Eiern von Crustaceen (s. oben); am besten aus den bereits abgelegten oder zur Ablage vorbereiteten Eiern von Maja squinado.

Darstellung: Durch Trocknen der Eidotterträubchen bei 35—40°, Zerreiben zu Pulver, Extrahieren mit kaltem Wasser, Koagulieren des Ungelösten mit kochendem Wasser, Trocknen des Koagulates, Zerreiben und Extrahieren mit Petroläther. In Lösung geht **Vitellolutein,** dann folgt ein Extrahieren des roten Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff: in Lösung geht **Vitellorubin.** Oder: Extrahieren beider Farbstoffe mit heißem Alkohol und Adsorbieren des Vitellorubins durch Kochen mit Tierkohle. Aus dem alkoholischen Filtrat hinterbleibt Vitellolutein, aus der Tierkohle extrahiert Schwefelkohlenstoff Vitellorubin. Oder für **Vitellorubin:** Fällen des alkoholischen Extraktes der Eier mit heißem Barytwasser, Extrahieren der Fällung mit Alkohol, Zerlegen des Ba-Salzes mit HCl. Die Abscheidung gibt, mit MgO zerrieben, das Mg-Salz des Vitellorubins, das nach Waschen mit Alkohol in Chloroform oder Äther aufgenommen und mit Alkohol gefällt wird.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Beide Körper sind Lipochrome. Geben die generellen Reaktionen, mit konz. HNO_3 indigoblaue, mit konz. H_2SO_4 dunkelgrüne Färbung. Äußerst lichtempfindlich bei Mitwirkung von Luftsauerstoff. N-frei, Fe-frei. Spektrum. Vitellorubin: 1 breiter Absorptionsstreifen bei *F* im Blaugrün; Vitellolutein: 2 breite Streifen, der erste in *F*, der zweite in der Mitte zwischen *F* und *G* gelegen. Im Gegensatz zu Vitellolutein ist Vitellorubin durch Alkalien und Erdalkalien unter Bildung von Salzen fällbar. Die Salze sind unlöslich in Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (vgl. das analoge Verhalten des sog. Crustaceofulvins).

Lipochrom aus Copepoden (tierisches Carotin und Diaptomin).[5])

Darstellung: Extraktion von Diaptomus bacillifer, Cyclopsarten, Daphniden mit kochendem Alkohol-Äther, Behandeln der Alkohollösung nach Ätherverdunstung mit Natronlauge; nach der Verseifung Abdestillieren des Alkohols. Aussalzen des Farbstoffes mit festem NaCl, Trennung der sich an der Oberfläche abscheidenden Farbsubstanzen in 2 Fraktionen durch Extrahieren mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Gelbes Carotin: Löslich in Petroläther, Äther, Schwefelkohlenstoff und extrahierbar aus der mit NaOH hergestellten Seife. 2 Absorptionsbänder im Spektrum im Grünblau. — Rotes Carotin (Diaptomin)[5])[6]): als Seife nach Extraktion des gelben Carotins verbleibend. In Freiheit gesetzt durch verdünnte H_2SO_4. Löslich mit rotgelber Farbe in Äther. Spektrum: 1 Absorptionsband im Grün. Wohl identisch mit Crustaceorubin.

---

1) Pouchet, Journ. d'Anat. et Physiol. **18**, 202 [1882].
2) Heim, Compt. rend. de l Acad. des Sc. **114**, 722 [1892].
3) Haliburton, 5ourn. of Physiol. **6**, 300 [1885].
4) Maly, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **83**, 1126 [1881].
5) Zopf, Beiträge z. Physiol. u. Morphol. d. niederen Tiere **1893**, 3. Heft, S. 26.
6) Blanchard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 292 [1890].

Lipochrome der Insekten.

Darstellung: Extraktion der Flügeldecken mit Alkohol, Verseifen des Alkoholrückstandes mit heißer Natronlauge, Aufnehmen der Seife in Äther oder Petroläther, Freimachen mit Säuren und Trennen in verschiedene Fraktionen durch Ätherextraktion[1])[2])[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Generelle Lipochromreaktionen (s. oben). Nach dem Spektralverhalten existieren 2 Kategorien, wie bei den Carotinen (s. oben), mit 1 und mit 2 Absorptionsstreifen im Blaugrün. Entfärbung durch Licht und noch mehr durch O_2 [4]). Manches Lipochrom, wie der rote Farbstoff von Lina populi, ist in Säuren löslich, in Alkalien und alkalischen Erden fällbar. Die Salze sind mit roter Farbe in Alkohol und Äther löslich.

Coleopterin.

Zusammensetzung: 45,86% C, 2,74% H, 7,7% N (?), $C_7H_8NO_3$. Es ist fraglich, ob der Körper wegen des N-Gehaltes zu Lipochromen gehörig ist.

Vorkommen:[3]) Bei Coleopterusarten.

Darstellung: Extraktion der Flügeldecken roter Käfer mit Alkohol-Äther. Reinigung durch mehrfaches Lösen und Abdunsten mit Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure. Ist in Lösungen lichtempfindlich. Kein charakteristisches Spektrum.

Lipochrome bei Amphibien, Reptilien und Vögeln.[5])

Definition: Es ist wahrscheinlich, daß die Lipochrome, die verschiedentlich dargestellt und vermeintlich als Individuen differenziert sind, einer einzigen oder zwei Gruppen von Lipochromen angehören (s. Einleitung). Es werden nur kurz einige Eigenschaften angeführt, soweit sie zu Vergleichsarbeiten von Wert sind.

Lipochrin[6])[7]) (s. unten bei Retinafarbstoffe): In der Froschhaut, im Retinaepithel und Fettkörpern des Frosches. Ferner in der Haut anderer Amphibien. In Lipochromlösungsmitteln gelb bis gelbgrün (in Schwefelkohlenstoff orange) löslich. Vereinzelte Lipochrine, wie von Triton und Salamandra, auch in Alkohol, Äther, Chloroform löslich. Gibt die klassischen Lipochromreaktionen.

In der Haut aller Batrachier sollen sich nach Magnan[8]) mehrere Farbstoffe finden:

Grünes Pigment: Leicht löslich in 50proz. Alkohol, Benzin, Soda, Kalilauge. Zeigt Absorption im Blaugrün und violetten Ende. Durch HCl, HNO_3, H_2O_2 entfärbt, durch Alkali goldgelb, im Licht gebleicht, nach Bleichung durch Soda und Reduktionsmittel wieder goldgelb.

Gelbes Pigment: Löslich in abs. Alkohol, Äther, Soda (!), Kalilauge (!), wenig löslich in Wasser, Alkohol (50%). Mit Jod keine Lipochromreaktion. HCl, H_2SO_4 bleichen; HNO_3 desgleichen über Grün. Alkali färbt gelb. Ganz gebleichte Lösungen werden durch Reduktionsmittel wieder gelb.

Braungelbes Pigment: Löslich in Essigsäure. Durch HCl gelb, H_2SO_4 strohgelb, HNO_3 über Gelbgrün entfärbt, Alkali gelbe Fällung, $CuSO_4$ grüne Fällung. Durch Licht sehr langsam gebleicht.

Rotes Pigment: Löslich in NH_3. Verdampfungsrückstand orange. Durch HCl und H_2SO_4 goldgelbe Färbung, durch Phosphorsäure braungelbe, durch HNO_3 gelbgrüne. Langsame Veränderung im Licht.

Schwarzes Pigment = Melanin. (Über Vorkommen und Beziehung der gelben Substanzen zu dem Lipochrin ist nichts mitgeteilt.)

---

1) Blanchard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **110**, 292 [1890].
2) Physalix, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **118**, 1282 [1894].
3) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **124**, 1460 [1897].
4) Gerlach, Beiträge z. Physiol. u. Morphol. d. niederen Tiere 3, 51 [1892].
5) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 43, 50, 55, 128 [1882]; **1**, III, 72 [1880].
6) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 43 [1882].
7) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 361 [1878].
8) Magnan, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **144**, 430 [1907].

Lacertofulvin:[1]) In der Haut von Eidechsen; angeblich (?) verschieden von Lipochrin. Löslich in kaltem Alkohol mit gelber Farbe. Die Verschiedenheit vermutlich durch eine Verschiebung der Absorptionsstreifen in alkoholischer Lösung nach dem violetten Ende bewiesen (?).

Zoonerythrin:[2]) In der Hautdecke von Fischen und in den Rosen von Auerhähnen und in Flamingofedern. Identisch mit Crustaceorubin bzw. Tetronerythrin. Hat angeblich kein Absorptionsspektrum.

Zoorubin:[3]) Aus Flügel-, Schwanz- und Rückenfedern von Cicinuurus regius. Angeblich unlöslich in Äthylalkohol, Amylalkohol, Chloroform, CS_2, Benzin, Terpentin, also unlöslich in Lipochromlösungsmitteln. Ähnlichkeit mit Lipochromen in der Violett- bis Grünfärbung mit konz. H_2SO_4; mit HNO_3 ein schmutziges Gelb. Da der Körper durch Wärme einer alkalischen Flüssigkeit entzogen wird, so dürfte ein gefärbtes, albumoidähnliches Produkt vorgelegen haben.

Zoofulvin:[4]) In einzelnen gelben Vogelfedern (Euphone, Oriolus, Apromnictus, Certhiola, Chlorophanes usw.). Durch Auskochen mit abs. Alkohol freigemacht (darin unlöslich), in Chloroform gelöst. Angeblich 4 Absorptionsstreifen; in Chloroform löslich, nach dem Abdunsten des Chloroforms auch in Alkohol und Äther löslich; darin nur 2 Absorptionsstreifen. Reinheit dieses die Lipochromreaktionen gebenden Körpers sehr zweifelhaft.

Coriosulfurin:[5]) In der Tarsalhaut gelber Vogelextremitäten. In allen Eigenschaften den Lipochromen gleich. Angeblich nur durch das Vorhandensein von 3 Absorptionsstreifen in alkoholischer Lösung ausgezeichnet; in Chloroformlösung bestehen nur 2 Streifen. Individualität sehr zweifelhaft.

Luteine.

Definition: Gelb bis gelbrot gefärbte Farbstoffe von Lipochromcharakter. In allen Eigenschaften den Fettfarbstoffen der Avertebraten gleich. Der Name ist den Fettfarbstoffen der Säugetiere vorbehalten und von dem rein und krystallisiert dargestellten Lipochrom des Corpus luteum abgeleitet.

Vorkommen: U. a. in den großen gefärbten Zellen des Corpus luteum. Darstellbar aus den Ovarien der Kuh.

Darstellung. Aus Corpus luteum von Kühen[6]): Durch Extrahieren des frischen Gewebes mit Chloroform, Abdunsten des Chloroforms, Reinigung der hinterbleibenden Krystalle durch Waschen mit verdünntem Alkohol und vorsichtiges Spülen mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Spitze Rhomboeder oder rhomboedrische Plättchen von tief gelbroter Farbe. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger in Äther, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, löslich in Eisessig, unlöslich in Säuren und Alkalien. Wenig HNO_3 zu der Lösung in Eisessig färbt kurzdauernd blau. Verhalten gegen Salpetersäure, konz. H_2SO_4, Licht wie bei echten Lipochromen (s. oben). Spektralverhalten in Alkoholauszügen der Corpora lutea: 2 Absorptionsstreifen entsprechend den Wellenlängen $\lambda = 497—462{,}5$ und $435\ \mu\mu$ [7]).

Serumluteine.[8])

Vorkommen: Im Serum[9]) und in den serösen Flüssigkeiten des Menschen, im Serum von Ochsen[7]), Vögeln, Schildkröte. Wohl identisch mit einem Muskellutein.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Extrahierbar durch Alkohol oder Äther. Es zeigt der Körper die klassischen Lipochromeigenschaften (s. oben). In starker, alkoholischer Lösung besteht eine schmale Absorption im Rot, eine breite im Violett bis zu E. In verdünnter Lösung ein Absorptionsstreifen von $\lambda = 500—475\ \mu\mu$ [10]).

---

[1]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 50 [1882].
[2]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 55 [1882].
[3]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 155 [1882].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, V, 95 [1880].
[5]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 167 [1882].
[6]) Staedeler u. Holm, Journ. f. prakt. Chemie **100**, 142 [1867].
[7]) Lewin, Miethe u. Stenger, Archiv f. d. ges. Physiol. **48**, 122 [1907].
[8]) Halliburton, Journ. of Physiol. **7**, 324 [1886].
[9]) Thudichum, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1869**, 1.
[10]) Krukenberg, Sitzungsber. der Jenaischen Gesellschaft für Medizin **1885**.

Lipochrin.

Definition und Vorkommen: [1]) Gelbes Lipochrom des Fettgewebes, genauer untersucht in dem lappigen Fettkörper in der Bauchhöhle des Frosches. Der Körper ist identisch mit dem in den Fettkugeln der Froschretina enthaltenen gelben Chromophan.

Darstellung: Durch Extrahieren der Retinae oder der Fettkörper (nach Alkoholvorbehandlung) mit Äther und Verseifen der gemeinsam mit Alkohol aufgenommenen farbigen Abdampfungsrückstände mit NaOH. Es folgt Aufnahme des gelben Farbstoffes aus der dünnen Seifenlösung mit Äther und Verdampfen des Äthers.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Körper stellt eine gelbe, salbenartige Masse dar. Eine Krystallisation ist nicht gelungen. Er gibt die genannten Lipochromreaktionen (s. oben). Blau- bis Grünfärbung mit H_2SO_4 und HNO_3 und die Jodreaktion sehr deutlich. Im Spektrum zeigen sich in ätherischer Lösung: 1 Streifen bei F, ein zweiter in der Mitte F—G; in Schwefelkohlenstoff desgleichen 2 Streifen, mehr nach dem Rot verschoben und zusammengerückt: 1. bei E beginnend, Maximum hinter b; 2. bei F beginnend, Maximum im ersten Drittel zwischen F—G. Endabsorption von G ab.

Hühner-Eidotterlipochrom (Vitellolipochrom).

Vorkommen: Im gelben Hühnereidotter[1]) [2]).

Darstellung, physikalische und chemische Eigenschaften: Genau wie für Lipochrom und Luteine. Das Spektrum in Äther bzw. Schwefelkohlenstoff entspricht genau dem des genannten Lipochrins.

Retinalipochrome[3-7]) (= Chromophane).

Vorkommen: In Form vielfarbiger Ölkugeln in den Zapfeninnengliedern der Retina bei Amphibien, Reptilien (fehlt bei Schlangen), Vögeln und Beuteltieren (im wesentlichen bei Zapfenträgern). Am schönsten vertreten bei Tagvögeln. Sie fehlen bei Amphibien (Frosch, Kröte, Laubfrosch, Salamander, Tritonen usw.) und zumeist bei Fischen (vorhanden beim Stöhr). Die Farbe ist am häufigsten purpurrot, orange bis gelb, grünlichgelb bis hellgelb. Auch farblose Ölkugeln kommen vor. Über das Vorkommen, die anatomische Verteilung und physiologische Rolle und Reaktion der gefärbten Ölkugeln s. bei Garten[8]) [9]).

Physikalische und chemische Eigenschaften im Gewebe: [3]) Die farbige Substanz ist offenbar an die Anwesenheit der Fettsubstanz gebunden. Die Kugeln gehen gleichzeitig mit dem Farbstoff in Lipochromlösungsmitteln in Lösung (Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff). Siedehitze, starke Alkalien, verdünnte Säuren verändern nicht. Konz. H_2SO_4 färbt die gelben Kugeln über Violett tiefblau, konz. HNO_3 entfärbt die farbigen Kugeln. Jodzusatz färbt die roten und gelben Kugeln blau, die roten blauschwarz, die gelben erst grün, dann blaugrün. (Die Reaktionen sind die bekannten Klassenmerkmale der Lipochrome; s. S. 303.) Die Farbentöne der Ölkugeln sind im Dunkelauge und Hellauge verschieden ausgesprochen[5]) [7]).

Darstellung: [5]) Durch Extraktion der abpräparierten Netzhäute (am besten von Hühnern) mit organischen Lösungsmitteln. Beim Behandeln mit Äther gehen alle Farbstoffe gemeinsam in Lösung. Der orangerote Abdampfrückstand wird in heißem Alkohol mit NaOH verseift. Der Abdampfrückstand des Alkohols hinterläßt eine Seife, die mit NaOH in der Kälte belassen, einen Kuchen darstellt und dann mit Wasser alkalifrei gewaschen wird. Es folgt dann Trocknen auf dem Wasserbad. Aus dieser Seife nimmt aufeinanderfolgend Petroläther einen gelbgrünen Farbstoff: **Chlorophan,** Äther einen orangefarbigen Körper: **Xanthophan** auf.

---

[1]) Kühne (u. Ayres), Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 362 [1878].
[2]) Thudichum, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1869**, 1.
[3]) Schwalbe, Handbuch der ges. Augenheilkunde. 1. Aufl. **1** [1874].
[4]) Capranica, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1877**, 233.
[5]) Kühne u. Ayres, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 341 [1878]; Journ. of Physiol. **1**, 109, 180, 189 [1878].
[6]) Kühne, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1878**, 1.
[7]) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **2**, 105, 139ff. [1882].
[8]) Garten, Handbuch der Augenheilkunde (Graefe-Sämisch). 2. Aufl. **3**, Kap. 12, Anhang, S. 107 [1908].
[9]) Waelchi, Archiv f. Ophthalmol. **27**, 2, 303 [1881].

Der ganz mit Petroläther und Äther erschöpfte purpurfarbige Rest wird kurz mit Alkohol gewaschen und gibt an Benzol oder Terpentinöl das rosafarbige **Rhodophan** ab.

Reinigung der Extrakte erfolgt durch Abdampfen und fraktioniertes Auflösen in dem vorher verwandten Lösungsmittel. Das Xanthophan muß nach dem Abdampfen mit Petroläther von Chlorophananteilen befreit werden. Zu seiner Trennung von Rhodophan wird es mit Schwefelkohlenstoff behandelt, welcher Xanthophan schön orangerot löst. Der Rückstand des CS_2 wird wieder mit Äther aufgenommen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: [1]) Die Körper geben die auf S. 303 erwähnten Hauptreaktionen der Lipochrome. Es erscheint sehr fraglich, daß hier wirklich 3 chemisch voneinander differente Individuen vorliegen, oder, wie Capranica [2]) meint, verschiedene Verdünnungen eines einheitlichen Luteins. Eine Krystallisation gelang bisher nicht. Und es ist sehr wahrscheinlich, daß die Eigenschaft verschiedener und anscheinend spezifischer Löslichkeit mit besonderer Farbennuance in den angewandten Lösungsmitteln (Petroläther, Äther, Schwefelkohlenstoff usw.) nicht die Funktion einer chemischen Individualität, sondern die Folge physikalischer Mischungs- bzw. Entmischungsvorgänge ist. Die Chromophane Kühnes sind vorläufig nur als Gemische von Körpern aus einer einheitlichen Körperklasse aufzufassen. Auch die Spektra, die für die genannten Fraktionen verschieden sind, entscheiden in dieser Frage nicht. Spektra für Chlorophan in Äther oder Petroläther: 1 Streifen zwischen F und G, näher F, ein Streifen kurz vor G; für Xanthophan in Äther: 1 Streifen hinter F; für Rhodophan in Benzol: ein breiter Streifen, unscharf beginnend bei E, größte Dichte kurz vor F, als Schatten über F hinausreichend. Desgleichen in Terpentinöl: mehr nach Violett verschoben, mit dem Maximum hinter F. Für Chlorophan in Schwefelkohlenstoff: 2 Streifen, aber nach dem roten Ende verschoben, einer von b—F, ein zweiter näher an F zwischen F und G. Wie alle Lipochrome sind die Retinalipochrome lichtempfindlich. Am empfindlichsten ist Chlorophan, weniger Xanthophan, relativ beständig Rhodophan. Die Bleichung erfolgt bei O_2-Anwesenheit [3]) und angeblich auch im Vakuum [2]). Die Bleichung [1]) erfolgt in alkalischer Lösung rascher als in neutraler und saurer.

Uranidine.

Definition: [4-7]) Sammelname für eine Anzahl mehr oder weniger gut isolierter Farbstoffe, die in Lipochromlösungsmitteln mit gelber Farbe löslich sind und infolge ihrer Labilität sehr leicht in braune bis braunschwarz gefärbte Substanzen übergehen. Diese dunkelgefärbten Körper werden willkürlich den Melaninen verglichen, die Uranidine als Muttersubstanzen der Melanine bezeichnet und der Übergang in das dunkelgefärbte Produkt auf fermentative Prozesse zurückgeführt. (Die Frage ist noch ganz ungelöst, der Klassenbegriff der Uranidine ist sehr wenig umgrenzt.)

Vorkommen: Bei Aplysien, Korallen, Holothurien und Würmerarten (s. unten).

Darstellung: Nur in Lösung möglich durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln.

Klassenmerkmale: Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Glycerin. Alle Lösungen sind zunächst gelb gefärbt und fluorescieren blaugrün, färben sich aber an der Luft, durch Erwärmen oder Erhitzen, Alkohol, Alkalien, Schwefelkohlenstoff violett bis schwarz. Die Umwandlungsprodukte sind in organischen Solvenzien unlöslich, gegen Säuren und Alkalien resistent.

Aplysinofulvin. [4])

Vorkommen: [5]) Als hellgelber Farbstoff bei manchen Spongien der Aplysinaarten (Aplysina aerophoba [8]) und Aplysina sulfurea, vielleicht auch Grantia coriacea).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Gelber Farbstoff. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Farbenumschlag der neutralen, fluorescierenden Lösung

[1]) Kühne u. Ayres, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 341 [1878]; Journ. of Physiol. **1**, 109, 180, 189 [1878].
[2]) Capranica, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1877**, 233.
[3]) Mays, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **2**, 234 [1882].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, II, 111 [1880].
[5]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 41 [1882].
[6]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, IV, 172 [1882].
[7]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 53 [1882].
[8]) Schulze, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie **30**, 387, 396, 416 [1878].

über Dunkelblau in Dunkelviolett durch O_2, Siedehitze, Alkalien, Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fällt dabei ein brauner, körniger Niederschlag. In saurer Lösung erfolgt durch Kochen keine Dunkelung. In CO_2, CO und H-Atmosphäre dunkeln die kalten Lösungen (ebenso wie das frisch gefärbte Gewebe) nicht nach[1]). Die erhitzten sauren Lösungen schwärzen sich sofort durch Neutralisieren. Die Schwärzung in allen Lösungen wird beschleunigt durch NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3, $(NH_4)_2S$, H_2S und Chloroform. Das Verhalten des lebenden Gewebes ist ein anderes, als das der Farblösungen[1]) [2]) [3]). Die Beteiligung eines Reduktionsfermentes, das im lebenden Gewebe die Bräunung verhindert, ist rein hypothetisch, die Mitwirkung einer tyrosinaseähnlichen Oxydase bei der Bräunung hingegen wahrscheinlich (s. bei Melaninen S. 302).

Korallenuranidine.

Vorkommen: Offenbar weit verbreitet in gelben Korallenarten[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nur durch die Klassenmerkmale charakterisiert.

Medusenuranidine.

Vorkommen: Bei einigen wenigen Cyanea- und Aureliaarten[5]). Genauer studiert aus dem Integument von Chrysaora hyoscella[6]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Geht mit Orangefarbe beim Stehen und Macerieren in Seewasser in Lösung. Die Lösung wird beim Erwärmen dunkel. NH_3 und NaOH, abs. Alkohol erzeugen eine schnell dunkelnde Fällung, HCl hellt die Farbe auf, starke H_2SO_4 und HNO_3 zerstören. Spektroskopisch bei starker Schichtdicke nur roter und grüner Lichtdurchgang.

Holothurienuranidine.

Vorkommen: Im Integument mancher Holothurien (Holothuria nigra[6]) und Holothuria Poli)[7]). Zwei daraus isolierte (wohl nicht reine) Körper zeigen nicht übereinstimmende Eigenschaften.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nur in Lösung bekannt. Angaben nach Krukenberg[7]) durch Extrahieren mit Alkohol, der schnell von den Gewebsresten befreit wird. Gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz. NH_3 erzeugt flockige Fällung, KOH gallertige Fällung. Die Bräunung derselben beginnt nach 20—30 Minuten. Kochen, Belichtung, Essigsäurezusatz verändern nichts. Konz. H_2SO_4 erzeugt gelbbraune Färbung. Der Rückstand einer im Vakuum eingedunsteten Lösung ist braungelb, gibt mit konz. H_2SO_4 braunrote, mit $FeCl_2$ grüngelbe Färbung. Die Alkohollösungen zeigen im Spektrum ein nach dem blauen Ende zu wenig scharf begrenztes Band hinter F. Die braunen Flocken verhalten sich chemisch wie echte Melanine. Der Körper nach Mac Munn[6]) aus Holothuria nigra: Im Integument erfolgt bereits schnell Dunkelviolett- bis Braunfärbung. Das Extrakt im Alkohol ist grüngelb, mit schöner blaugrüner Fluorescenz. Absorptionsspektrum: 2 Bänder im Blau bei $\lambda = 483$ bis 464 $\mu\mu$ und $\lambda = 452—433\ \mu\mu$. Vakuumrückstand des Alkohols: gelb, unlöslich in Äther, z. T. löslich in Chloroform, löslich in Wasser und Glycerin. Der Alkoholrückstand färbt sich mit Lugolscher Lösung lichtrot, mit H_2SO_4 hellrot bis violettbraun. Mit HNO_3 kein Farbwechsel. Der Rückstand einer wässerigen Lösung ist gelb. Die Absorptionsbänder einer Lösung in Wasser oder Alkohol werden durch NaOH verwischt. Die Fluorescenz und Gelbfärbung bleiben dabei bestehen. (Es hat den Anschein, als hätte Mac Munn den nicht mit fremden Melanogenen vermischten echten Farbstoff des Integuments in Händen gehabt.)

---

1) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, II, 111 [1880].
2) Schulze, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie **30**, 387, 396, 416 [1878].
3) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 41 [1882].
4) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, IV, 172 [1882].
5) Mc Kendrick, Journ. of Anat. and Physiol. **15**, 201 [1881].
6) Mac Munn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 84 [1889].
7) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 53 [1882].

Würmeruranidine.[1])

Vorkommen: Im Integument von Arenicolaarten (Arenicola marina, A. clymenides, A. ecaudata, A. Grubii, A. Vincenti). Darin neben einem Lipochrom. Ersteres in Epidermiszellen, letzteres in Epithelien.

Darstellung: Durch Extraktion mit 90 proz. Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Goldgelbe, nach Grün fluorescierende Lösung. Am Licht und nach längerem Stehen erfolgt Fällung eines schwarzen, feinflockigen Niederschlags. Unlöslich in H_2O und NH_3. Die Veränderung erfolgt im Dunkeln nur sehr langsam. NH_3-Zusatz zur alkoholischen Lösung färbt grün. Dann erfolgt weder im Licht noch nach Stehen eine Bräunung oder Fällung mehr. Durch Mineralsäuren zur alkoholischen Lösung: Braunfärbung und körnige grünschwarze Fällung. Essigsäure fällt braunen Niederschlag, der in NH_3 und Alkali löslich ist. Formolextrakte der Tiere sind gelb, ohne Fluorescenz. Säuren erzeugen darin sofort braune Fällung. NH_3 erzeugt keine Grünfärbung und keine Fällung.

Crustaceen- und Arthropodenuranidine.

Vorkommen: Als gelbe Farbstoffe im Blut von Crustaceen und in der Hämolymphe von Insekten[2]) [3]) [4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Körper gehört zu der Gruppe der Melanosen (s. bei Melanine), d. h. jener unbekannten aromatischen Substanzen, die durch Oxydation unter Mitwirkung oxydativer Fermente (Oxydasen, Peroxydasen?) in schwarze Produkte übergehen. Das gleiche gilt für die Chromogene in den Blutzellen vieler Ascidienarten[5]) [6]) [7]) (Tunicaten), z. B. Ascidia mamillaris und A. fumigata.

Floridine.

Definition: Sammelname für rote, violette, purpurrote Farbstoffe, die sich von Lipochromen, neben denen sie meist vorkommen, durch ihre Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln auszeichnen. Die Klassifikation ist eine rein willkürliche.

Vorkommen: Bei Spongien[8]) (Hircinia-, Spongelia-, Reniera-, Bugulaarten, Halichondria rosea)[9]). Nicht jede Art enthält diese Floridine (vgl. Krukenberg); ferner bei Korallen (Xylophora, Seriatopora, Pocillopora u. a.).

Darstellung (aus Hircinia variabilis, H. purpura oder Bugula purpurea oder roten Renierenarten): Durch Übergießen und Macerieren der frischen oder auch unter Alkohol bewahrten Spezies mit destilliertem Wasser, Süßwasser oder Glycerin (Glycerin am besten zur Extraktion aus Korallen).

Physikalische und chemische Eigenschaften des frischen Farbstoffes: Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Solvenzien und Ölen. Die wässerige Lösung ist schön rosa, mit Fluorescenz nach Gelb. Durch NH_3 Farbenumschlag beide Male nach Grünblau, mit HCl stark purpurfarbig mit Niederschlagsbildung. Belichtung vertieft die rote Färbung. Durch Ansäuern Fluorescenz in Violett. Säurelösungen entfärben sich beim Kochen, konz. Mineralsäuren entfärben ebenso. Spektrum der wässerigen Lösung von Hirciniofloridin: 1 Band in D, ein zweiter Streifen dicht vor F. Ähnlich in Glycerin. Das Spektrum verschwindet — ebenso wie die Farbe — am Licht, kehrt mit der Farbe durch Sauerstoffdurchlüftung wieder. Chlor, H_2O_2 entfärben, konz. H_2SO_4 färbt blauviolett, zuletzt rosa. In saurer Lösung besteht kein Absorptionsstreifen. Alkohol

[1]) Fauvel, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **129**, 1273 [1899].
[2]) Fredericq, Bulletin de l'Acad. des Sc. roy. de Belg. **3**, I, 487 [1881].
[3]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, V, 49 [1881]; Sitzungsber. d. Jenaischen Gesellschaft f. Medizin u. Naturwissenschaft **1885**.
[4]) v. Fürth u. Schneider, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 229 [1909].
[5]) Cuenot, Arch. de Zool. expérim. [2] **9**, 56 [1891].
[6]) Harless, Müllers Archiv **1847**, 148.
[7]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, III, 100 [1880]; **1**, V, 49 [1881]; **2**, I, 92; **2**, III, 48 [1882].
[8]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 22, 30, 36, 40 [1882].
[9]) MacMunn, Journ. of Physiol. **9**, 1 [1888].

fällt aus Glycerin oder Wasserlösung einen rotbraunen Niederschlag: trocken dunkelblau, unverändert in Wasser löslich. Der Körper ist S-haltig. Eine wässerige Lösung des Farbstoffs von Reniera purpurea zeigt ein breites Band von der Mitte zwischen D und E bis zu F, langsam in die Endabsorption des Violett übergehend.

Bugulapurpur.[1])

Vorkommen: Als purpurne Farbe neben echten Lipochromen in der dunkelbraunen Bryozoenspezies Bugula neritana.

Darstellung: Durch Extrahieren des Tieres mit Süßwasser oder destilliertem Wasser, oder aus dem frischen oder konservierten Tier mit Glycerin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Farbstoff ist löslich in Wasser, Glycerin, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die wässerige Lösung ist rosa- bis tief purpurrot. Beim Stehen, schneller am Licht, erfolgt Entfärbung zu Gelb. Die Bleichung erfolgt an den dem Luftsauerstoff nicht zugänglichen Stellen am ersten. Indifferente Gase entfärben nicht. H_2S oder Schwefelammon entfärben ohne Möglichkeit der Farbstoffregeneration. Sonst regeneriert O_2 der Luft den Purpurfarbstoff. Die farbige Lösung zeigt im Spektrum 2 Streifen: 1. zwischen D und E; 2. zwischen b und F. Die vergilbten Lösungen zeigen kein Bandenspektrum. Die Bleichung resp. Regeneration des Farbstoffes erschöpft sich bei häufiger Wiederholung. In dem mehr rotgefärbten Glycerinauszug liegen die Absorptionsstreifen wie bei der wässerigen Lösung, aber etwas nach Rot verschoben. Kochen der wässerigen Lösung verändert weder Farbe noch Spektrum. Die gekochten Lösungen sollen langsamer bleichen. Chlor entfärbt sofort, H_2O_2 langsamer unter Zerstörung. NH_3 oder HCl erzeugen blauviolette Färbung; durch Alkalisieren bisweilen flockige Fällung. HCl fällt nicht, konz. H_2SO_4 färbt blauviolett, in größerer Konzentration rosa. Die stark sauren Lösungen zeigen keine Absorptionsstreifen, die alkalischen oder schwach angesäuerten zeigen im Spektrum ein breites Doppelband mit zentraler Aufhellung bei D. Alkohol fällt aus wässeriger Lösung oder Glycerinlösung rotbraunen Niederschlag: trocken von glänzender, metallblauer Farbe, der unverändert in Wasser und Glycerin löslich bleibt. Diese Lösungen sind stabiler als die frischen Bugulaextrakte, vermutlich wegen größerer Reinheit der Substanz.

Violette und rote Farbstoffe unbekannter Zusammensetzung.

Purpuridin.

Vorkommen:[2]) Als tief dunkelpurpurner Farbstoff sui generis bei einzelnen Actinienarten (Cerianthus membranaceus, Actinia mesembryanthenum, in der Pigmentschicht des Ektoderms).

Darstellung einer Lösung durch Extrahieren mit ammoniakalischem Wasser (wenig löslich auch in angesäuertem Wasser).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Purpurrot mit blauer Fluorescenz, löslich in NH_3-haltigem Wasser, rot in Alkalien. Die sauren Lösungen sind rot, mit geringerer Fluorescenz. Kochen verändert die Farbe nicht. Chlor bleicht zu hellem Gelb, konz. H_2SO_4, weniger konz. HCl, entfärben. Kein charakteristisches Absorptionsspektrum vorhanden.

Antedonine = Comatuline.[3])

Definition: Rot bis gelbrot gefärbte Körper. Es scheint, daß es nach den differierenden Angaben verschiedene Antedonine gibt, oder daß Umwandlungsprodukte neben genuinem Pigment dargestellt und verglichen sind.

Vorkommen: Bei Crinoiden (Haarsternen) des Mittelmeers und der Tiefsee. Bei den verschiedenen Varietäten (wie Antedon rosaceus, Comatula mediterranea Antedon macronema, etwas anders bei Actinometraarten) der Klasse Antedon.

---

1) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien 2, III, 23 [1882]
2) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien 2, III, 72 [1882]
3) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien 2, II, 88 [1882].

Darstellung von Lösungen durch Extraktion mit Wasser[1]) und verdünntem Alkohol (Weingeist)[2])[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Antedonine sind löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in abs. Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Glycerin[1]) (nach Mac Munn auch löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Glycerin)[3]). Die wässerigen Lösungen (von Antedon rosacea) sind fuchsinrot. Durch HCl-Zusatz in wässeriger alkoholischer Lösung Farbenumschlag in Orange, durch NH_3 bis zu alkalischer Reaktion desgleichen in Tiefviolett mit purpurfarbigem Präcipitat. Der Niederschlag, zuerst flockig, ist trocken ein violettes Pulver, unlöslich in Alkohol, Wasser, Äther, Chloroform; löslich in saurem Alkohol und Canadabalsam. Spektralbild: In Wasser oder verdünntem Weingeist 3 Bänder zwischen *D* und *F*. 1. kurz hinter *D*; 2. vor *E*; 3. kurz vor *F*. Die Intensität wechselt mit der Farbstoffkonzentration. In sehr großer Dichte: zusammenhängendes Band, hinter *D* beginnend, zum violetten Ende hin. In angesäuerter orangefarbiger Lösung 2 Bänder: 1. auf der roten Seite von *E*; 2. auf der violetten Seite von *b*, bis zu *F* reichend. In starken Lösungen besteht ein zusammenhängendes Band von Rot durch Gelb in Violett. In schwachen Lösungen sind die beiden Bänder durch eine hellere Zone getrennt. In NH_3-violetter Lösung 2 Bänder: 1. vor *D*; 2. zwischen *D* und *E*. Durch Ansäuern kehrt das Spektrum der sauren Lösung wieder. Etwas verändert ist das Spektrum von Antedonin anderer Provenienz[3]). Vielleicht bereits verändert (?): Von *Antedonin* (*macronema*) in Spiritus mit gelber Farbe gelöst. Spektrum: 1 Band im Orange, 1 Band im Grün und Absorption des ganzen violetten Endes. In starker Schicht wird nur Rot durchgelassen. Der Trockenrückstand ist löslich in Alkohol mit roter Farbe. Spektrum: 2 Bänder bei $\lambda = 598$—$589\ \mu\mu$ und $\lambda = 581$—$562\ \mu\mu$; in großer Verdünnung ein drittes bei $\lambda = 549$—$520\ \mu\mu$. Durch HCl-Zusatz Farbenumschlag in Orange und Verschiebung der Bänder nach 1. $\lambda = 589$—$580\ \mu\mu$; 2. $\lambda = 549$—$523\ \mu\mu$ (ein Doppelband) und 3. $\lambda = 532$—523 (?) $\mu\mu$. Durch NH_3 tiefes Rot mit unscharfem Band im Grün von *D* bis *b*. Durch Reduktion der alkalischen roten Lösung mit $(NH_4)_2S$ verschwindet das Band. Durch Reduktion der neutralen alkoholischen Lösung Verschiebung der Bänder: 1. $\lambda = 597$—$581\ \mu\mu$ bei *D*; 2. 538—521,5 $\mu\mu$ bei *E*, und totale Absorption des Violett. Durch KOH zur alkoholischen Lösung tiefrot; gleiches Spektrum wie durch NH_3. Durch HNO_3 zur alkoholischen Lösung orangerot: $\lambda = 589$—$579\ \mu\mu$; auf beiden Seiten unscharf, und $\lambda = 549$—$523\ \mu\mu$, desgleichen durch H_2SO_4 und CH_3COOH. Von *Actinometraarten*[3]): Tiefgelb, in Weingeist löslich; Rückstand tiefrot oder violettrot, in Weingeist wieder löslich. Starke Lösungen sind violettrot, dünne Lösungen orangerot. Ein violettes Antedonin zeigt im Spektrum starke Absorption im Violett, ohne scharfe Bänder. Wird durch HCl gelb, durch NaOH rot (dabei Niederschlag), durch HNO_3 gelb, durch H_2SO_4 braun in Alkohollösung oder als Trockenrückstand. Ein gelbes „Antedonin" von Actinometra pancicirra ist in Weingeist mit gelber bis rötlicher Farbe löslich. Der Vakuumrückstand ist rot, in Chloroform löslich. Die frische Lösung in Weingeist zeigt die 3 Streifen des Antedonins von A. rosacea. Die Chloroformlösung starke Absorption in Violett und einige schwache Bänder im Grün. Durch HCl Farbenumschlag nach Gelb, durch NH_3 oder NaOH nach Rot bis Rotviolett mit zartem Schatten bei *D*.

Pentacrinin.[4])

Definition: Violetter Farbstoff sui generis.

Vorkommen: Bei Echinodermen, und zwar zahlreichen Tiefseeformen der Gattung Pentacrinus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Frisch leicht löslich in schwach angesäuertem Alkohol mit rosenroter bis violetter Farbe im durchscheinenden Licht. Durch Alkalizusatz Farbenumschlag nach Blaugrün mit roter Fluorescenz. Ansäuern regeneriert die rote Farbe. Der Rückstand der eingedampften sauren Lösung ist ein amorphes, violettes Pulver. Wenig löslich in abs. Alkohol, unlöslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in Glycerin und saurem Alkohol. Der ganz frische Farbstoff ist nur durch Suspension mit Wasser extrahierbar. Charakteristisches Spektrum: in saurem Alkohol 3 Absorptionsbänder, 1. Bei *D*, wenig überragend

---

[1]) Krukenberg. Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 88 [1882].
[2]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **17**, 1 [5] [1877].
[3]) Mac Munn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 51 [1889].
[4]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **17**, 1 [1877].

zum violetten, breiter überragend zum roten Ende des Spektrums. 2. Zwischen *D* und *E* sehr dunkel nach dem roten, sich aufhellend nach dem violetten Ende. 3. Unscharf begrenzt zwischen *b* und *F*. In sehr konzentrierten Lösungen beginnt die Violettabsorption von *b*, dann folgt das sehr dunkle 2. Band. Band 1 und 2 rücken bis auf eine sehr helle Zone im Gelb nahe zusammen. In alkalischer, blaugrüner Lösung: 1. Sehr dunkles Band auf der violetten Seite von *B*. 2. Helleres Band auf der roten Seite von *D*. 3. Schwache Schatten wie in saurer Lösung zwischen *b* und *F*, nach *F* hin aber dunkler. In großer Dichte verschwindet Band 3. Genaue Neutralisation zeigt durch Vermischen des alkalischen und sauren Spektrums 4 Bänder. In dieser Form findet sich das Spektrum des in Wasser suspendierten frischen Farbstoffes. Die Pentacrinusarten zeigen verschiedene Farbstoffe (s. oben Meangis): Hellrot, löslich in abs. Alkohol. NH_3 -Zusatz hellt die Farbe auf. In frischer alkoholischer Lösung Absorption des ganzen Spektrums, außer zwischen *E* und *B*. In alkalischer Lösung kein bestimmtes Absorptionsspektrum.

Purpurfarbstoffe.[1])

Definition: Violett bis purpurrot gefärbte Farbstoffe; bis jetzt nur zum kleineren Teil konstitutionell aufgeklärt. Höchstwahrscheinlich untereinander verschieden. Es ist denkbar, daß verschiedene Farbstoffe bei verschiedenen Purpurschnecken getrennt oder auch nebeneinander vorkommen. Ob aber die mit Einzelnamen bereits belegten Farbstoffe einheitliche Individuen sind, wie das **Punicin** oder **Purpurin,** ist fraglich. Wahrscheinlich liegt ihnen eine gemeinsame chemische Konstitution zugrunde.

Vorkommen:[2–5]) In einzelnen Spezies der Purpurschnecken: Mitra, Murex erinaceus, Murex trunculus, Purpura lapillus, Purpura haemastoma, Murex brandaris. Der Farbstoff ist das durch Licht entwickelte Derivat eines Chromogens, das selbst ein Sekretprodukt der zur Kategorie der Hypobranchialdrüsen zählenden Purpurdrüse ist[6]).

Darstellung des Farbstoffes durch Extraktion aus Purpura lapillus im Dunkeln mit Alkohol und Äther[3]) und Exponieren der gelben Lösungen am Licht. Aus der Lösung setzt sich anscheinend reiner Farbstoff in Form purpurroter Rosetten und Sternchen ab (Ausbeute 7 mg aus 400 Tieren). Reinigung durch Umkrystallisieren aus heißem Anilin als purpurfarbige Sternchen (das Produkt führt den Namen **Punicin** und scheint einheitlich zu sein). Nach de Negri[2]) aus den dem Licht exponierten und getrockneten Tieren (Murex trunculus) durch Extrahieren mit Eisessig, Verdünnen des Extraktes mit Wasser und Aufnehmen aus diesem in Chloroform. Der blaurote Chloroformrückstand gibt einen roten Farbstoff an Äther ab; der ätherunlösliche blaue Bestandteil krystallisiert aus heißem Alkohol (vermutlich Indigo?). Am reinsten dargestellt und konstitutionell aufgeklärt ist der Purpur von Murex brandaris[5]). Der Farbstoff wird in der herausgenommenen und auf Filtrierpapier gestrichenen Drüse durch Belichtung entwickelt. Das gefärbte Papier wird nach einer $^1/_2$stündigen Maceration in warmer verdünnter H_2SO_4 mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen und extrahiert und dann mit Acetylentetrachlorid oder mit Benzoesäureäthylester extrahiert. Er fällt aus den abgekühlten Extrakten als flimmernde, kupferglänzende Kryställchen. Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Benzoeäther und dann aus Chinolin. Ausbeute 0,05 g aus 750 Stück[7]) bzw. 1,4 g aus 12 000 Stück[5]) Tieren.

---

[1]) Obgleich für den Purpurfarbstoff die Zugehörigkeit zu den substituierten Indigofarbstoffen erwiesen ist, werden die Farbstoffe dieser Gruppe hier bei den Pigmenten der Avertebraten aus zoologischen Rücksichten und im Interesse der Übersichtlichkeit abgehandelt und nicht zu den Indigoderivaten der Harnfarbstoffe gestellt.

[2]) Ältere Literatur, auch Historisches; Amati, De restitutione purpurarum Cesena. 1784. — Dedekind, Arch. zool. expér. [3] **4**, XII—XVI, 1—12, 481 [1896]; **6**, 70, 83, 467 [1898]; Wiener Zeitschr. f. d. Kunde des Morgenlandes 8, 74. — Sace, Bulletin de la Soc. industr. de Mulhouse **26**, 130, 305 [1854]. — A. u. G. de Negri, Atti della Università di Genova **3**, 96 [1875]; Gazzetta chimica ital. **1875**, 473; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 436; **6**, 142; **9**, 84 [1876]; **10**, 1099 [1877].

[3]) Schunk, Journ. Chem. Soc. **35**, 589 [1879]; **37**, 613 [1880].

[4]) Letellier, Arch. zool. expér. [2] 8, 361 [1890]; [3] **10**, 33 [1902]; [4] **1**, 25 [1903].

[5]) Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 765 [1902].

[6]) Lacaze-Duthiers, Annales des Sc. natur. [4] **12**, 5 [1859].

[7]) Friedländer, Monatshefte f. Chemie **28**, 991 [1907].

Darstellung der Chromogene[1]): Durch Extraktion der frischen Tiere mit Alkohol-Äther oder Chloroform im Dunkeln oder bei chemisch inaktivem Licht und Verdunsten der gelblich gefärbten (bisweilen auch durch bereits entstandenen Purpur rötlich gefärbten) Lösung im Dunkeln. Rückstand krystallinisch (gewiß nicht einheitlich).

Physikalische und chemische Eigenschaften: [2]) [3]) Für den Farbstoff älterer Darstellungsmethoden s. Amati, Dedekind, A. und G. de Negri[2]) und Schunk[3]). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, in verdünnten Alkalien, Mineralsäuren und organischen Säuren; löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, heißem Anilin. Mit konz. H_2SO_4 erfolgt Farbenumschlag in Grün, nach Wasserzusatz hierzu in Blau. Das blaue Produkt ist in Chloroform löslich. Nach längerem Stehen wird der Niederschlag durch Wasser flockig violettfarbig gefällt. Salpetersäure und Chromsäure oxydieren in der Kälte nur langsam. Brom verwandelt in einen gelben, krystallisierenden, alkohollöslichen Körper. Der Purpurfarbstoff ist sublimierbar zu Krystallen, die metallisch glänzen und am Rand tief indigoblau gefärbt sind (bezeichnet als Punizin)[3]). Salpetersäure, Chlorwasser, nascierender Wasserstoff und Ozon entfärben den Purpur[2]) [3]) [4]). Spektroskopische Befunde[1]) [2]) [5]): In Anilinlösung breiter Absorptionsstreifen zwischen C und D in konz. H_2SO_4-Lösung (purpurrot, also vor dem Färben Umschlag in Grün). Breiter Streifen zwischen D und E, der mit der allmählich auftretenden Grünfärbung verschwindet. Außer dem Streifen im Orange ist auch ein Streifen im Grüngelb bemerkt[2]) [3]).

Eigenschaften des krystallisierten Purpurs aus Murex brandaris[6]) [7]): Zusammensetzung: 45,92% C, 2,13% H, 6,63% N, 37,40—37,78% Br. $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. Als 6,6-Dibromindigo[8]) [9]) identifiziert. Unlöslich in gebräuchlichen, niedrig siedenden Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Eisessig, Aceton; sehr schwer löslich in siedendem Pyridin (rotviolett), Petroleum (bläulichrot), heißem Tetrachloräthan (rotviolett); leichter löslich in siedendem Nitrobenzol, Anilin, Benzoesäureäther, Chinolin, Phenol, Anilin. Beim Erkalten vollständige, krystallisierte Abscheidung. Konz. H_2SO_4 löst in der Kälte wenig, mehr in der Wärme mit rotvioletter, braunstichiger Farbe. Durch Erwärmen Übergang in trübes Grün. Wasserzusatz scheidet unveränderten Farbstoff ab. Löslich in kaltem Schwefelsäurechlorhydrin mit rein kirschroter Farbe. Durch Erwärmen Farbenumschlag in Blau unter Bildung einer Sulfosäure. Die gleiche Reaktion mit rauchender H_2SO_4. Durch NaOH oder Hydrosulfit schwach gelbe Lösung; dieser Körper färbt Baumwolle rotstichig bis violett. Spektroskopisch bestimmt an den Suspensionen von Krystallen aus Acetylentetrachlorid: 1 Absorptionsband bei $\lambda = 596\,\mu\mu$ in heißer Lösung bei 120—130°, 1 Band im Orange bei $\lambda = 603\,\mu\mu$ und sich bis ungefähr $\lambda = 565\,\mu\mu$ erstreckend. In starken verdünnten Lösungen liegt das Absorptionsband bei $\lambda = 585\,\mu\mu$. Ein Vergleich der genannten Eigenschaften mit den vorbeschriebenen[1]) [2]) [3]) macht es wahrscheinlich, daß dort unreine Produkte vorgelegen haben.

Eigenschaften der chromogenen Substanzen[1]): In dem Verdunstungsrückstand der im Dunkeln dargestellten Alkoholextrakte der Drüsen sind 3 Körper enthalten: 1. In Kalilauge löslich, fällbar durch Säuren in schiefwinkligen, triklinischen, gelben Krystallprismen; lichtstabil. 2. Klinorhombische, apfelgrüne Prismen, bei Belichtung blau bis schwarzblau werdend; löslich in Petroläther. 3. Als Hauptmasse orthorhombische Nadeln; wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Chloroform. Durch Licht kirschrot bis carminrot gefärbt. In einem Extrakt der Drüse mit heißem Wasser wird das Chromogen 2 mit den Eiweißkörpern niedergeschlagen, das Chromogen 3 bleibt gelöst, wie der Versuch einer nachträglichen Lichtexposition beweisen soll. Alle Chromogene werden durch Licht zu Purpur

---

[1]) Letellier. Arch. zool. expér. [2] **8**, 361 [1890]; [3] **10**, 33 [1902]; [4] **1**, 25 [1903].

[2]) A. u. G. de Negri, Atti della Università di Genova **3**, 96 [1875]; Gazzetta chimica ital. **1875**, 473; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **5**, 436; **6**, 142; 84 [1876]; **10**, 1099 [1877].

[3]) Schunk, Journ. Chem. Soc. **35**, 589 [1879]; **37**, 613 [1880].

[4]) Bizio, Journ. chim. med. **10**, 99 [1834]; Ann. delle Sc. della R. Inst. Lombardo-Veneto, Padova 1835.

[5]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 62 [1882].

[6]) Friedländer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 765 [1902].

[7]) Friedländer, Monatshefte f. Chemie **28**, 991 [1907].

[8]) Sachs u. Kempf, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **36**, 3303 [1903].

[9]) Sachs u. Sichel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **37**, 1868 [1904].

entwickelt. Grüne und blaugrüne Strahlen wirken nicht aktiv[1]). Nach Dubois[2]) soll an der Überführung der Chromogene (von ihm **Purpurin** genannt) in Purpursubstanzen neben Licht ein Ferment (**Purpurase**) beteiligt sein. Die Lichtbeteiligung ist derart, daß die Strahlenarten in der folgenden Reihenfolge an Wirksamkeit abnehmen: Weiß, blau, grün, violett, rot; wirkungslos gelb. (Nach anderen Angaben[1]) sind wirksam: Violett, ultraviolett, rot, ultrarot; unwirksam grün und blaurot.)

Janthinin.

Definition: [3]) Purpurfarbiger Farbstoff, vielleicht nur in unreinem Zustand isoliert (vermischt mit einem anderen Produkt) und dem Purpur anderer Molluskenarten (Murex und Purpura) nahestehend.

Vorkommen: Bei einzelnen Janthinaarten[4]).

Darstellung: Nur in Lösung durch Extraktion der Tiere mit verdünntem Alkohol, Äther oder Glycerin.

Physikalische und chemische Eigenschaften: In diesen Lösungsmitteln rotblaue Farbe im durchfallenden Licht, brillantrote Fluorescenz im auffallenden Licht. Durch HCl-Zusatz Farbenwechsel nach Hellblau, Alkali und NH_3 regenerieren das Violettrot. In saurem Äther brillantblaue Farbe ohne Fluorescenz. Die Lösungen verblassen schnell. Spektroskopisch in neutralem Wasser, Alkohol oder Äther 3 Bänder: In *D* sehr dunkel, kurz vor *E* schmäler, zwischen *b* und *F*. Ferner Absorption in Rot und Blau. In salzsaurer Lösung nur 1 Band kurz vor *D*, in der Mitte dunkel, überschreitet *D* etwas ins Grün. In alkalischer Lösung das Spektrum der neutralen Lösung wiederhergestellt. In saurem Äther: Absorption im Rot bis fast zu *E*, desgleichen im Violett von *G* ab.

Aplysiopurpurin.[5])

Vorkommen: [5]) [6]) [7]) Purpurroter Farbstoff im Sekret der Mantelranddrüsen und der Bohatschen Drüsen[7]) von Aplysien-(Seehasen)arten (Aplysia punctata); ein sehr ähnlicher Farbstoff in verschiedenen Dorisarten[8]). Er findet sich im Sekret neben einem Riechstoff und Schleim[7]).

Darstellung: [5]) Durch Reizen der gewaschenen Tiere zur Sekretproduktion in frischem Wasser und direkte Untersuchung der wässerigen Lösung. Aus dieser durch $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbar. Reinigung durch wiederholtes Umfällen, zuletzt Aufnehmen des Körpers in Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: [5]) Die zum Teil nicht übereinstimmenden Angaben beziehen sich bald auf Lösungen der farbigen Sekretlösungen, bald auf wässerige oder alkoholische Lösungen besser gereinigter Produkte. Löslich in Seewasser, destilliertem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin mit schöner Purpurfarbe. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff[5]). Durch Extraktion mit Äther entsteht eine rote Farbe[9]). Die wässerige Lösung behält danach einen violetten Ton. Chloroform nimmt daraus einen mehr blauen Farbstoff auf[9]). Alle Lösungen bleichen allmählich am Licht. Aus wässeriger Lösung fällbar durch $(NH_4)_2SO_4$- [5]) [9]), aus alkoholischer durch NaCl-Sättigung[10]). Kochen der neutralen wässerigen Lösung erzeugt keinen Niederschlag. Beim Stehen an der Luft, im Dunkeln und im Licht, auch nach Zusatz von Thymol oder Alkohol erfolgt Verfärbung nach Braun. Durch

---

[1]) Letellier, Arch. de zool. expér. [2] **8**, 361 [1890]; [3] **10**, 33 [1902]; [4] **1**, 25 [1903].

[2]) Dubois, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **134**, 245 [1902]; **136**, 117 [1903]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. **54**, 82, 657 [1902]; **55**, 82 [1903]; **62**, 718 [1907].

[3]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **17**, 13 [1877].

[4]) Simroth in Bronns Klassen und Ordnungen. III. Mollusken. II. Abt. Gastropoden Prosibranchier. 1896—1907. S. 968, 997.

[5]) MacMunn, Journ. of Physiol. **24**, 1 [1899]; Proc. of the Birmingham Philos. Soc. **3**, 392 [1883].

[6]) A. u. G. de Negri, Atti della R. Università di Genova **3**, 11 [1875].

[7]) Mazarelli, Zool. Anzeiger **12**, 580 [1889]; Atti della Accad. Napoli [2] **4**, 26 [1890].

[8]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **17**, 12 [1877].

[9]) Paladino, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 65 [1908].

[10]) Ziegler, Journ. f. prakt. Chemie **103**, 63 [1868].

[11]) Briot, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 899 [1904].

verdünnte HCl oder konz. HCl erfolgt in der Kälte rötlicher Farbenton. Durch Erwärmen, besonders mit konz. HNO_3, Umschlag in Rot[1]) (nach Mac Munn durch Mineralsäuren zur gereinigten Lösung Violettfärbung)[2]). NH_3 stellt die Purpurfarbe wieder her. Essigsäure, Weinsäure und schwache organische Säuren ohne Wirkung. Mit Alkalien und Alkalicarbonaten Umschlag in Blau, beim Erwärmen in Grün ohne Niederschlagsbildung, durch NH_3-Überschuß rubinrot. Säuren regenerieren die Purpurfarbe. Durch Schwefelammonium in Spuren rubinrote Färbung, durch nascierenden H rosarot, durch Calciumhypochlorid Zersetzung unter Gelbfärbung. Eisessig und Formalin färben dunkel purpurn. Farbenumschlag in Blau mit Niederschlagsbildung durch Phosphorwolframsäure; beim Erkalten Abblassen zu Grün. Oranger Niederschlag durch Ferro- und Ferricyankalium, Niederschlag mit Millons Reagens und mit Bleiacetat. Der Farbstoff enthält Fe, Mn und N. Spektroskopisch wurden gefunden[2]): In dicker, wässeriger Lösung Absorption außer einem schmalen Streifen im Rot, beim Verdünnen auch Aufhellung im Violett. In geeigneter Verdünnung die folgenden Streifen: In Wasser 3 Streifen bei $\lambda = 670—630\,\mu\mu$, $\lambda = 623—530\,\mu\mu$, $\lambda = 505—470\,\mu\mu$; nach HCl-Zusatz hierzu geringe Veränderung: 1. $\lambda = 616—583\,\mu\mu$ bei D; 2. $\lambda = 514—479$ bei F. In Chloroform dunkles Band bei $\lambda = 627 > 617—589—542\,\mu\mu$ und $\lambda = 518—479\,\mu\mu$; nach HCl-Zusatz hierzu: 1 Band vor D, sich aufhellend nach E. $\lambda = 619—592\,\mu\mu$ (von $\lambda = 592—545\,\mu\mu$ Schatten), bei F von $\lambda = 516—487\,\mu\mu$. In Äther 3 Bänder: bei C: $\lambda = 657—631\,\mu\mu$, bei D: $\lambda = 602—574\,\mu\mu$; bei F: $\lambda = 508—483{,}5\,\mu\mu$. In Alkohol wie in Wasser. Dazu NaOH: 3 Bänder 1 und 2 deutlich bei $\lambda = 661—627\,\mu\mu$, $\lambda = 609—580\,\mu\mu$, wenn Grünfärbung eingetreten ist. Die Spektren der Zersetzungsprodukte des Aplysiopurpurins ergaben: durch Stehen der Ammonsulfatfällung wird ein Teil wasserunlöslich, bleibt aber in Alkohol und Äther löslich. In Äther 5 Bänder: 1. $\lambda = 655—635\,\mu\mu$, sehr dunkel; 2. $\lambda = 625—285\,\mu\mu$, am dunkelsten von $\lambda = 623$ bis $595\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 571—555\,\mu\mu$; 4. $\lambda = 540—520\,\mu\mu$; 5. $\lambda = 505—485\,\mu\mu$. Auch dieser Körper ist leicht zersetzlich unter Bildung von folgendem Spektrum mit charakteristischem Doppelband in Rot: 1. $\lambda = 655—630\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 620—600\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 600—580\,\mu\mu$; 4. $\lambda = 570—555\,\mu\mu$. Der schließlich grüne Rückstand ist in Alkohol mit blauer Farbe löslich und zeigt ein Spektrum, das jenem des Aplysiocyanins gleicht (s. unten). 4 Bänder bei 1. $\lambda = 661—627\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 609$ bis $593{,}5\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 547—524\,\mu\mu$; 4. $\lambda = 508—487\,\mu\mu$ (?). Durch HCl erfolgt Violettfärbung dieser Lösung. Durch Soda oder Alkalien grünliche Färbung. Der violette Körper in HCl gleicht in seinem Spektrum sehr dem genuinen Aplysiopurpurin: 1. $\lambda = 655—644\,\mu\mu$ vor D; 2. $\lambda = 619—589—540\,\mu\mu$, als Doppelband im Rot; 3. $\lambda = 510—483\,\mu\mu$. Mit Soda versetzt: 1. $\lambda = 661—631\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 605—595$ (?) $\mu\mu$; 3. $\lambda = 535—516\,\mu\mu$; 4. Schatten im Violett. Andere Befunde und Zahlen bei Paladino[1]), der das wässerige Sekret untersuchte. In mäßiger Verdünnung 1 breites Band, sehr dunkel, im Rot bis Blau; der größere Teil liegt im Blau. Bei Verdünnung (die folgenden Zahlen beziehen sich auf eine Skala, in der B bei 5, C bei 6, F bei 17, G bei 25 liegt) 2 Streifen; der blassere in Rot bis Gelbgrün 8,0—10,5, der stärkere im Blau 11,0—13,0. Nach noch stärkerer Verdünnung verschwindet Band 1, Band 2 bleibt. Zusatz von HCl oder Essigsäure verändert nicht merklich. Mit konz. HNO_3 zu der 4fach verdünnten Lösung: Verschwinden beider Streifen, neues Band, das Blau auslöscht. In frischer Chloroformlösung 2 Streifen: 1. vom äußersten Rot bis Grün 9,5—11,0; 2. schmal im Blau von 11,5—12,0. Die wässerig-rosa gefärbte Lösung nach vorangegangener Chloroformextraktion zeigt Streifen im Blau von 11,0—13,0. Chloroformextrakt einer durch HCl blau gewordenen wässerigen Lösung ein Band von Rot bis Grün bei 8,0—10,5. Im Rosa gefärbter saurer Wasserrückstand. Verdunklung im Blau von 11,5—13,0. Im Ätherextrakt der neutralen Wasserlösung 2 Bänder: schmal im Grün bei 10,5—11,0; breit im Blau von 11,5—12,5. Im violetten Wasserrückstand nach Ätherextraktion Verdunklung im Blau. Durch Alkalisieren der blauen sauren Lösung in Wasser verschwindet das Doppelband. Durch Schwefelammon verschwindet es auch; es bleibt ein Schatten im Grün und Blau. Mit $FeCy_6$ Rotfärbung mit 1 Band bei 11,0—12,0.

Aplysiocyanin[2]) (s. oben). Offenbar neben Aplysiopurpurin vorkommend, vielleicht Vorstufe oder Umwandlungsprodukt. Darstellung durch Fällung des Aplysiopurpurins mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung, Lösen der Fällung in Wasser und Aufnehmen des ungelösten Rückstandes mit Äther (A) und dann des darin ungelösten mit Alkohol (B). Spektrum der ätherischen Lösung A 5 Bänder: 1. $\lambda = 655—635\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 625—585\,\mu\mu$ (zwischen

[1]) Paladino, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **11**, 65 [1908].

[2]) Mac Munn, Journ. of Physiol. **24**, 1 [1899]; Proc. of the Birmingham Philos. Soc. **3**, 392 [1883].

$\lambda = 623—595\ \mu\mu$, sehr dunkel); 3. $\lambda = 571—555\ \mu\mu$, schwach; 4. $\lambda = 540—520\ \mu\mu$; 5. $\lambda = 505$ bis $485\ \mu\mu$. Der alkoholischen Lösung B: $\lambda = 661—631\ \mu\mu$; 2. $\lambda = 617—605\ \mu\mu$ (sehr dunkel, $\lambda = 583\ \mu\mu$ Schatten); 3. $\lambda = 502—483.5\ \mu\mu$. Die Lösung wird beim Stehen grünlich. Nach HCl-Zusatz soll Aplysiopurpurin regeneriert werden.

Purpurfarbstoff im Aplysienintegument.

Vorkommen: [1]) Im Integument gefärbter Aplysienarten (gewiß nicht rein isoliert).

Darstellung: Durch Extrahieren mit abs. oder angesäuertem abs. Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Lösung in neutralem Alkohol ist gelb; zeigt 2 Absorptionsstreifen bei $\lambda = 492—474{,}5\ \mu\mu$ und bei $\lambda = 461—445$ (?) $\mu\mu$. Der Trockenrückstand nimmt eine graue Farbe an und zeigt ein dem Chlorophyll ähnliches Spektrum (?). Reinheit und Lipochromfreiheit nicht erwiesen. Ein nachträglich mit saurem Alkohol angefertigter Extrakt ist purpurviolett und zeigt 3 Bänder (dem Hämatoporphyrin ähnlich??). Das gleiche Spektrum und den Farbenwechsel nach Purpur nimmt die gelbe Lösung nach Ansäuern an. Spektrum der schwefelsauren Alkohollösung in starker Schicht: 1 Streifen bei $\lambda = 480—505\ \mu\mu$ bzw. $\lambda = 483—508\ \mu\mu$. Verdünnte Lösungen bei $\lambda = 506—485$ (?) $\mu\mu$. Der Alkoholrückstand ist unlöslich in Äther, Chloroform; bleibt löslich in Alkohol. NaOH färbt mit Fällung braun, HCl hellt wieder zu Violett auf. Der Rückstand einer sauren Lösung ist wasserunlöslich, wird mit HNO_3 wieder purpurfarbig.

Hoplocanthinin.

Vorkommen: [2]) Bei Echinoiden der Spezies Hoplocanthus der Tiefsee.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol mit lichtrosa Farbe. Die frische Lösung zeigt 2 Bänder, und zwar zwischen E und b und bei F; letzteres sehr dunkel. Beide Bänder liegen in einem gemeinsamen Schatten, der von E zunehmend an Dunkelheit, nach dem violetten Ende des Spektrums reicht. Der Farbstoff fällt beim Stehen aus der alkoholischen Lösung aus. Das Spektrum des ungelösten Farbstoffes ist nicht bekannt.

Violetter Farbstoff bei Echinus esculentus.[3])

Zusammensetzung: Angeblich 77,15% C, 5,02% H, 10,8% N. Empirische Formel: $C_{16}H_{12}N_2O$ (?).

Vorkommen: Im Integument von Echinus esculentus.

Darstellung: Durch Extrahieren in siedendem Alkohol, Äther oder Schwefelkohlenstoff, Eindampfen, Behandeln des Rückstandes mit Soda und schnelles Aufnehmen in Benzin. Verdampfungsrückstand violetter, amorpher Körper.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol, Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, Weinsäure. Die Lösungen geben kein charakteristisches Absorptionsspektrum. Die Farbe ist unbeständig. Durch Säurehydrolyse soll Leucin neben Ameisensäure entstehen. Der Körper soll ein N-haltiges Lipochrom sein (?).

Violetter Farbstoff bei Asteriasarten.[4])

Vorkommen: In den Integumentschichten von Asterias lila.

Darstellung: Durch Extrahieren mit Alkohol oder Äther zur Beseitigung eines echten Lipochroms. Dann Extrahieren mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Wasser, unlöslich in abs. Alkohol, Glycerin oder organischen Solvenzien. In wässeriger lilafarbiger Lösung kein scharfes Absorptionsband. $(NH_4)_2S$ hellt zu roter Farbe auf. HCl verändert nicht, NH_3 erzeugt Aufhellung und Fällung. Rückstand der Wasserlösung rot, unlöslich in Alkohol, gibt mit HNO_3 schwach grünliche, mit H_2SO_4 schwach grüne, mit Jodjodnatrium gelbgrüne Färbung (wohl durch Lipochromverunreinigung. Bezeichnung als „Lipochromoid" willkürlich).

---

1) Mac Munn, Journ. of Physiol. **24**, 8 [1899].
2) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **17**, 1 [1877].
3) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 421 [1900].
4) Mac Munn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 65 [1890].

Actiniochrom.

Vorkommen: [1] [2]) Offenbar als Farbstoff sui generis und mit dem Actinohämatin nicht nachweisbar verwandt in den Tentakeln von Bunodes crassicornis[1]); in Spuren vielleicht in den Tentakeln von Anthea cereus[2]).

Darstellung: Durch Extrahieren des frischen, gefärbten Gewebes mit Glycerin zu schön roter Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Lösung ändert ihre Farbe durch Zusatz von Säuren oder Alkalien nicht. Entfärbung durch Schwefelammonium erfolgt nicht. Im Spektrum zeigt sich ein dunkles Band in D, über D hinausragend bei $\lambda = 600—560\ \mu\mu$; beiderseits durch Schatten unscharf begrenzt. In Glycerinlösung liegt der Streifen bei $\lambda = 595$ bis $563\ \mu\mu$; Zentrum bei $\lambda = 579\ \mu\mu$ hinter D. Ferner schmaler Streifen dicht hinter b, breiter Streifen hinter F im Violett bei $\lambda = 477—458{,}5\ \mu\mu$. Endabsorption beginnt vor G. Durch Alkalizusatz wandert das erste Band mehr violettwärts. Durch Reduktion mit $(NH_4)_2S$ verdunkelt sich das Band.

Roter Farbstoff bei Actinien.[3])

Vorkommen: Anscheinend als ein Farbstoff sui generis (nicht unähnlich dem Pentacrinin Moseleys; s. dieses) bei der Spezies Sagarthia parasitica in Tentakeln und Ektoderm.

Physikalische und chemische Eigenschaften eines alkoholischen Extraktes. In großer Dichte rot, in geringerer Dichte gelblich. Spektrum in neutralem Alkohol, 3 Bänder: 1. bei $\lambda = 640—576\ \mu\mu$ in D; 2. $\lambda = 535—511\ \mu\mu$; 3. $\lambda = 505—485{,}5\ \mu\mu$. Der Farbstoff scheint in einer oxydierten Stufe zu existieren, da Schwefelammonium über Dunkelpurpur zuletzt zu gelbbrauner Farbe führt. Das Spektrum der reduzierten Lösung zeigt breiten Schatten von der Mitte zwischen C und D bis zu E. Durch HNO_3-Zusatz verschwindet das Band bei D. Gleichzeitig erfolgt Farbenumschlag in Gelb. Spektrum: 1 Band bei $\lambda = 535—509\ \mu\mu$. Durch Zusatz von fixem Alkali Farbenumschlag in Rot. Band bei D verschwindet, dafür 1 Band bei $\lambda = 548—509\ \mu\mu$ bzw. in großer Dichte bei $\lambda = 458{,}5\ \mu\mu$. Nach Zusatz von NH_3 purpurblaue Farbe. Ein dunkles Band bei $\lambda = 660—516\ \mu\mu$, ein zweites bei $\lambda = 498—475\ \mu\mu$. Durch Neutralisieren der alkalischen Lösungen wird der Farbstoff mit ursprünglichen Eigenschaften regeneriert.

Anhang zu Lipochromen (angeblich N-haltige Lipochrome).

Anderer roter Actinienfarbstoff.[3])

Vorkommen: [4]) Bei Actinia mesembryanthemum; angeblich von den bekannten Lipochromen verschieden und durch seinen N-Gehalt unterschieden (?).

Darstellung: Durch Extraktion mit Alkohol oder Äther oder Chloroform. Von Fetten durch Verseifen des Ätherextraktes mit $^1/_{100}\%$ NaOH getrennt. Er bleibt in ätherischer Lösung und wird durch Abdampfen gewonnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Lipochromlösungsmitteln. Zusammensetzung angeblich $C_8H_9 \cdot O_3N$. $[\alpha]_D^{18} = —70{,}19$ in Ätherlösung. Spektrum: Absorption des roten Endes; einzelne Streifen zwischen A und C. Vollständige Absorption links vor D, Absorptionsband von F bis H'.

Roter Echinodermenfarbstoff.[5]) [6])

Vorkommen: Bei Ophiuroidea und bei Ophiophis bellis-Arten als roter Farbstoff. Angeblich von Lipochromen verschieden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Benzol. Rückstand einer Ätherlösung ergibt die empirische Formel: $C_{25}H_{24}O_3N_2$. $[\alpha]_D^{17} = —97{,}84°$.

[1]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **13**, 143 [1873].
[2]) Mac Munn, Philosophical Transactions **176**, 641 [1885].
[3]) Vgl. zu Actinienfarbstoffen Mac Munn, Philosophical Transactions **176**, 641 [1885].
[4]) Griffiths u. Platt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 450 [1895].
[5]) Griffiths, Chem. News **91**, 90 [1905].
[6]) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 421 [1900].

Spektrum der in Äther gelb gefärbten Lösung: Absorption in Rot, Streifen von B zu C, ein zweiter von D zu E und vollständige Absorption von F bis zu H'. Durch Hydrolyse mit heißen Säuren entstehen Ameisensäure und Leucin.

Urasterin.

Vorkommen: [1]) Als rotes Pigment in der Haut von Uraster rubens (Klasse der Echinodermen); angeblich von den bekannten Lipochromen durch seinen N-Gehalt unterschieden (vgl. hierzu Lipochrome, S. 303).

Darstellung: Durch Extrahieren mit kochendem Alkohol, Verseifen des Alkoholrückstandes mit Soda und Aufnehmen aus der Lösung mit Schwefelkohlenstoff (Reinheit nicht garantiert).

Physikalische und chemische Eigenschaften. Zusammensetzung: 64,15% C, 6,07% H, 18,5% N. Empirische Formel: $C_{16}H_{18}N_4O_2$. Amorphe Substanz als Verdampfungsrückstand. Löslich in Lipochromlösungsmitteln. In Lösung keine charakteristischen Spektren vorhanden.

Spongioporphyrin.

Definition: [2]) Roter Farbstoff sui generis. Den zusammengesetzten proteidartigen Farbstoffen anscheinend nicht verwandt. Kein Lipochrom.

Vorkommen: In dem australischen Schwamm Suberites Wilsoni. Ein sehr labiler Farbstoff bei Gorgonia gigas, Pterogorgia pumata ist dem genannten nicht verwandt.

Darstellung: Durch Extraktion des Schwammes mit eben HCl-angesäuertem Wasser und Fällen des Filtrates mit KOH. Trocknen und Waschen mit Alkohol und Äther. Reinigung durch Umfällen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in saurem Wasser und saurem Alkohol, wenig in Glycerin, unlöslich in Äther, Chloroform, abs. Alkohol, Benzol, destilliertem Wasser, alkalischem Wasser und alkalischem Alkohol. Die Säurelösung ist rotpurpurn. Sie zeigt spektral eine Rotabsorption bis $\lambda = 650\,\mu\mu$, I Streifen bei $\lambda = 595$—$583\,\mu\mu$, Maximum bei $\lambda = 589\,\mu\mu$; einen zweiten bei $\lambda = 577$—$545\,\mu\mu$, Maximum der Verdunklung bei $\lambda = 563\,\mu\mu$. Spektrum in salzsaurer, alkoholischer Lösung: I Streifen bei $\lambda = 602$—$574\,\mu\mu$; 2. bei $\lambda = 566$ bis $556{,}5\,\mu\mu$; 3. bei $\lambda = 548$—$535\,\mu\mu$. In saurer wässeriger Lösung: 1. bei $\lambda = 592$—$542\,\mu\mu$, sehr dunkel von $\lambda = 586$—$547\,\mu\mu$, Maximum bei $\lambda = 566\,\mu\mu$; 2. bei $\lambda = 533$—$514\,\mu\mu$, Maximum bei $\lambda = 524\,\mu\mu$. In Glycerin: 2 Bänder, bei $\lambda = 586$—$550\,\mu\mu$, Maximum bei $\lambda = 589$ bis $560\,\mu\mu$ und bei $\lambda = 540$—$518\,\mu\mu$. Durch Neutralisieren der sauren wässerigen Lösung rücken die Bänder nach: 1. $\lambda = 592$—$547\,\mu\mu$, Zentrum in D bei $\lambda = 571\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 538$—$516\,\mu\mu$, Maximum bei $\lambda = 527\,\mu\mu$ zwischen E und C. Starkes Alkalisieren der alkoholischen Lösung verändert den Farbstoff; es bleibt eine lavendel-purpurne Lösung. Spektrum in starker Schicht: Absorption außer bei $\lambda = 620$—$700\,\mu\mu$, desgleichen in dünner Schicht außer bei $\lambda = 615$ bis $505\,\mu\mu$. In größerer Verdünnung 2 Bänder bei: 1. $\lambda = 602$—$582\,\mu\mu$, Maximum der Dunkelheit bei $\lambda = 577\,\mu\mu$; 2. bei $\lambda = 545$—$522\,\mu\mu$, Maximum bei $\lambda = 534\,\mu\mu$. Schwefelammonium hellt die Farbe in neutraler wässeriger Lösung etwas auf, vermindert auch die Intensität der Bänder. Lüftung mit O_2 regeneriert frühere Farbe und Spektrum. Mit H_2SO_4 läßt sich kein Hämatin bzw. Hämochromogen abspalten.

Turacin.

Zusammensetzung [3]) [4]): 53,69% C, 4,60% H, 6,96% N, 7,01% Cu, 27,74% O; S fehlt [4]). Der N-Gehalt nach Krukenberg [5]) widersprochen. S fehlt. Cu ist organisch gebunden. Wahrscheinliche Elementarformel: $C_{82}H_{81}N_9Cu_2O_{32}$.

Definition: Rotvioletter Farbstoff sui generis, durch den Gehalt an Kupfer ausgezeichnet [3]); in seinem komplexen Aufbau dem Fe-haltigem Hämoglobin nicht unähnlich.

---

[1]) Griffiths u. Warren, Bulletin de la Soc. chim. [3] **23**, 874 [1900].
[2]) MacMunn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **43**, 337 [1900].
[3]) Church, Chem. News **19**, No. 496, 265 [1869]; **65**, 218 [1892]; vgl. auch Philosophical Transactions **159**, **II**, 627 [1870].
[4]) Church, Philosophical Transactions **183**, 511 [1892].
[5]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, V, 75 [1880].

Vorkommen: [1] [2]) In den farbigen Flügelfedern bei einigen Spezies der Musophagiden, und zwar bei allen Vertretern der 3 Klassen: Turacus, Gallirex und Musophaga. Es wird vermißt bei den 3 übrigen Klassen der Musophagidenfamilie: Corythaeola, Schizorhis und Gymnoschizorhis. Der Farbstoff ist außer in den rotfarbigen Federschäften in kleineren Mengen auch in den dunkel- bis schwarzschillernden Teilen der Federn vorhanden[2]).

Darstellung: Durch Extrahieren der vorher mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigten Federanteile mit sehr stark verdünnten wässerigen Alkalien (fixe Alkalien, Ammoniak) und Fällen des Farbstoffs durch Eingießen der Lösung in überschüssige starke Salzsäure oder Essigsäure. Reinigung durch Umfällen und Waschen mit saurem Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der frisch durch Säuren gefällte Körper ist eine gleichmäßig rotgefärbte, flockige Masse. Trocken stellt er eine spröde, dunkel violettrote Masse dar. Löslich in kaltem Wasser (wenig), leicht in verdünnten wässerigen Alkalien und Alkalicarbonaten, nicht ganz unlöslich in saurem und alkalischem Alkohol, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Amylalkohol, Glycerin, Fetten und Ölen, Mineralsäuren und organischen Säuren. Die wässerigen Lösungen können ohne Niederschlagsbildung mit erheblichen Mengen Alkohol oder Chloroform-Äther versetzt werden. Trocknes Turacin verträgt Temperatur von 100°. Durch höhere Temperaturen wird ein flüchtiger, roter, kupferhaltiger Körper abgespalten, dessen Sublimat in NH_3 unlöslich, in Äther löslich ist und aus Äther krystallisiert[3]). Trocknes und gelöstes Turacin ist lichtbeständig. Sehr langes Stehen im Licht bildet unter geringer Abblassung einen geringen weißen Niederschlag. Die schwach alkalischen Lösungen sind leuchtendrot, färben Wolle und pflanzliche Fasern nicht. Der Farbstoff ist durch Alaun, basisches Bleiacetat, durch Spuren von $CaCl_2$, nicht aber durch NaCl-Sättigung aus alkalischer Lösung fällbar. Verdünnte HNO_3 zerstört Turacin langsam, konz. H_2SO_4 zerstört trocknes Turacin in der Kälte unter Schwarzfärbung, konz. H_2SO_4 löst Turacin mit purpurvioletter Farbe unter allmählicher Spaltung zu einem in H_2SO_4 löslichen **Turacoporphyrin**[1]) [3]). Vermeintliche, aber nicht isolierte Zwischenprodukte dieser Spaltung sind ein **α-Turacein** und **β-Turacein**[1]) [4]). Durch langes Kochen mit Wasser oder Alkalien soll sich ein grünes **Turacoverdin** bilden (s. dort) [1]) [2]). Spektralbild[2]) [3]) des in der Feder noch enthaltenen Farbstoffes von einer Feder von Musophaga violacea: 1 Band in D, sehr dunkel von $\lambda = 599—571\,\mu\mu$, bzw. als Schatten bis $\lambda = 567{,}5\,\mu\mu$; Zentrum bei $\lambda = 585—583\,\mu\mu$. 2. Band zwischen D und E von $\lambda = 557$ bis 529 bzw. $521{,}5\,\mu\mu$. Die größte Dunkelheit bei $\lambda = 529$ bzw. $538\,\mu\mu$. Endabsorption im Violett beginnt von $\lambda = 510\,\mu\mu$ ab. In der frischen, ammoniakalischen Farbstofflösung drei Bänder: 1. hinter D sehr dunkel von $\lambda = 579—550\,\mu\mu$, größte Dunkelheit bei $\lambda = 575\,\mu\mu$; 2. in E, breit, weniger dunkel, unscharf als Schatten beiderseits begrenzt von $\lambda = 540—505\,\mu\mu$; Mitte bei $\lambda = 523\,\mu\mu$; 3. sehr schwaches Schattenband zu beiden Seiten von F, von $\lambda = 496$ bis $475\,\mu\mu$. In starker Verdünnung fehlt Band 3, in sehr starker Lösung (in NH_3) erscheint ein viertes Band kurz vor D in $\lambda = 605—589\,\mu\mu$. Band 1 liegt bei $\lambda = 581\,\mu\mu$, wird dunkel bei $\lambda = 577\,\mu\mu$, reicht bis $\lambda = 547\,\mu\mu$. Es folgt eine lichtere Stelle von $\lambda = 547—540\,\mu\mu$. Band 2 reicht von $\lambda = 540—503\,\mu\mu$. Band 3 von $\lambda = 494—473\,\mu\mu$. Das 4. Band vor D erscheint nur in Turacinlösungen, welche einmal oder mehrfach getrocknetes Turacin enthalten, fehlt in frischen Lösungen. Es mag sein, daß es einem in Spuren durch die Präparation entstandenen Spaltprodukt angehört (vgl. das Band zwischen C und D des Turacoverdins) [2]) [3]). In stark verdünnten Turacinlösungen (in NH_3 oder KOH) verschwinden mit der Farbe auch die Absorptionsbänder hinter D und in $E—b$. Es bleibt aber ein starkes Absorptionsband im Ultraviolett vor $h—M$ bestehen, dessen stärkste Absorption zwischen h und L liegt (Übereinstimmung mit einem gleichen Band des Hämoglobins)[5]). Nach Krukenberg[4]) erleiden die Streifen des Spektrums durch KCN, KCNS, NaCl, nicht $CaCl_2$, Verschiebung nach dem roten Ende hin. Salzbeseitigung führt zu dem früheren Spektrum.

Turacoporphyrin[1])[3])[5])[6]) (Bezeichnung ist dem Hämatoporphyrin nachgebildet) ist ein Cu-ärmeres Derivat des Turacins, das durch dessen Spaltung mit starker, kalter, besser und schneller mit warmer H_2SO_4 entsteht. Aus der purpurfarbenen Lösung wird durch Ein-

[1]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, V, 75 [1880].
[2]) Church, Chem. News **19**, No. 496, 265 [1869]; **65**, 218 [1892]; vgl. auch Philosophical Transactions **159**, II, 627 [1870].
[3]) Church, Philosophical Transactions **183**, 511 [1892].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 36 [1882].
[5]) Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**, 339 [1896]; s. auch Lancet Juni 1896.
[6]) Laidlaw, Journ. of Physiol. **31**, 464 [1904].

gießen in viel Wasser ein rötlichbrauner flockiger Körper gefällt. Reinigung durch Waschen mit Wasser. Der Körper enthält noch Kupfer. Er ist mit rötlicher Farbe und schöner roter Fluorescenz in verdünntem NH_3 und verdünnter H_2SO_4 löslich. Spektralbild gleicht dem des Hämatoporphyrins. Es zeigt in stark verdünnten Lösungen Absorption im Ultraviolett von *h*—*H*, dieser Streifen wird in starken Lösungen durch eine Endabsorption im Violett, die von der Mitte *F*—*G* reicht, überdeckt. In starker Konzentration erscheinen in alkalischer Lösung 4 Bänder[1]): 1. Vor *D* bei $\lambda = 619—601\,\mu\mu$; 2. Mitte *D*—*E* bei $\lambda = 577—550{,}5\,\mu\mu$; 3. kurz vor *E* bei $\lambda = 545—526\,\mu\mu$; 4. zwischen *b* und *F*, breit, bei $\lambda = 512{,}5—488\,\mu\mu$. In saurer Lösung desgleichen 4 Bänder, dem sauren Hämatoporphyrin sehr ähnlich. 1. Dicht vor *D* bei $\lambda = 601—587\,\mu\mu$; 2. hinter *D*, schmal, bei $\lambda = 579—569\,\mu\mu$; 4. Mitte *D*—*E*, breit und dunkel, bei $\lambda = 562—535\,\mu\mu$; 4. hinter *E*, über *b* hinausreichend, das breiteste von allen, bei $\lambda = 523—499\,\mu\mu$. Band 2 und 4 sind nur als Schatten sichtbar.

Turacoverdin.

Definition:[2]) Als genuiner Farbstoff vorkommend; offenbar in der Natur und im Experiment ein Derivat des Turacins.

Vorkommen:[2]) In grünen Federn von Musophagiden (Corythaeola cristata, Corythaix albicristata).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wie jene des Turacins bezüglich der Löslichkeit. Leicht durch kalte 2—5 proz. Sodalösung extrahierbar (in der Wärme gehen schwarzbraune Farbstoffe mit in Lösung). Schwachgrüne Lösung mit rötlicher Fluorescenz; im auffallenden Licht smaragdgrün. Grüne Fällung durch Essigsäure, die wieder in 1 proz. Sodalösung, stärkeren Alkalien, aber auch in 2 proz. Harnstofflösung löslich ist. Ganz unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Konz. NaOH oder HCl oder Jod greifen den Farbstoff nicht an. Konz. H_2SO_4 färbt erst violett, schließlich braun. HNO_3 greift nur sehr langsam an. Licht zerstört nicht. Der Körper enthält kein Cu oder Mn, wohl Fe, keinen S. Spektrum: Ein scharf begrenztes Band zwischen *C* und *D*, bis an *D* heranreichend. Ein ähnliches Turacoverdin scheint Church[3]) erhalten zu haben durch Kochen von Turacin während langer Zeit mit Wasser oder Alkalien oder Belichtung, wobei sich zu dem Spektrum des unzersetzten Turacins ein breites Band vor *D* hinzugesellt. Der Turacoverdinstreifen vor *D* tritt auch nach Zusatz von konz. H_2SO_4 zu Turacinlösung auf[4]), indes sollen ganz gereinigte Turacinlösungen kein Turacoverdin geben (Church)[1]).

Synthetisches Turacin (?)

Darstellung:[5]) Durch Erhitzen einer Lösung von reinstem Hämatoporphyrin in NH_3 mit Kupferammoniak.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Es entsteht ein alkalilöslicher, säurefällbarer Körper mit der Farbe und der Löslichkeitseigenschaft des Turacins. Leicht löslich in Alkali, saurem und alkalischem Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Cu-Gehalt 6,99%. Spektrum: 2 Bänder bei $\lambda = 555—572\,\mu\mu$ und $\lambda = 520$ bis $545\,\mu\mu$.

Cochenillefarbstoffe (Carminfarbstoffe).

Carminsäure.

$C_{22}H_{22}O_{13}$[6]).

Vorkommen: In der sog. Cochenille aus den getrockneten ungeflügelten Weibchen der Schildlaus (Coccus cacti coccineliferi L.). In den Insekten wohl als Kalisalz im wesentlichen im Fettkörper und Dotter enthalten[7]).

---

[1]) Church, Philosophical Transactions **183**, 511 [1892].
[2]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, I, 151 [1882].
[3]) Church, Philosophical Transactions **159**, II, 627 [1870].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 36 [1882].
[5]) Laidlaw, Journ. of Physiol. **31**, 470 [1904].
[6]) Liebermann, Hörnig u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, **149** [1900].
[7]) Mayer, Mitteil. d. zool. Station Neapel **10**, 496, 505 [1892].

Darstellung: Auskochen der gepulverten Cochenille mit Wasser, Fällen des Farbstoffes durch Bleizucker, Umsetzen des violetten Bleisalzes, in Alkohol (98 proz.) suspendiert mit H_2SO_4. Eindampfen bei niederer Temperatur und Aufnehmen des Rückstandes in kaltem abs. Alkohol. Fällen der alkoholischen Lösung mit mehrfachem Volumen Äther oder Benzol oder Chloroform[1]). Krystallisiert durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung, besser durch Eindunsten einer konz. Lösung in Wasser nach Zusatz von Eisessig; auch aus 4 T. Eisessig[2])[3]). Waschen der erhaltenen Nadeln mit verdünntem Alkohol und Äther[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Granatrote, schief abgeschnittene, prismatische Krystalle[2]), orangerot im durchfallenden Licht; ohne scharfen Schmelzpunkt. Nachdunkeln bei 130°. Verkohlen unter starker Volumenzunahme bei 205°. Zeigen Auslöschung im polarisierten Licht. Beim Trocknen an der Luft und in H_2-Atmosphäre dunklere Färbung. Beim Liegen wieder ursprüngliche Färbung. Relativ schwer löslich in Wasser und Aceton, schwerer in abs. Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, löslich in siedendem Anilin. Mit Tierkohle erfolgt Quellung zu gelatinöser Masse. Alkohol entzieht daraus keinen Farbstoff. Alkalien regenerieren freie Carminsäure[1]). In alkoholischer Lösung ein Spektrum von 3 nicht gut begrenzten Bändern: 1 im Grün, 2 im Blau. In alkalischer Lösung 3 Bänder, mehr nach dem Rot verschoben.

Derivate: Carminsäure ist eine schwache, 2 basische Säure. Die Salze sind orange bis rot und violett gefärbt. Bekannt sind: **Na-Salz,**[4]) **Kaliumsalz** durch Fällen mit alkoholischem Kali. **Ba-** und **Ca-Salz** durch Zusatz der Erdalkalihydroxyde zu der wässerigen Farbstofflösung: Violette Niederschläge. **Bariumsalz,** schwer löslicher violetter Niederschlag[5]). **Kupfersalz,** bronzefarbiger Niederschlag. **Blei-** und **Aluminiumsalz,** violetter Niederschlag. **Zinnsalz,** scharlachrot (Formeln hierfür durch eine frühere falsche Formel der Carminsäure interpretiert)[5]). **Saures Silbersalz** $AgC_{22}H_{21}O_{13}$. Orangefarbiger krystallinischer Niederschlag[3]) durch Fällen der alkoholischen Lösung mit $AgNO_3$. **Anilinsalz** $C_{30}H_{29}O_{14}N$. Rote Nadeln aus 50 proz. Alkohol[2]), dunkeln bei 130°. Siedep. 189—190°[1]). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. **Äthylaminsalz**[3]) $C_{22}H_{22}O_{13}$ 3 C_2H_7N. Braune, metallglänzende Nädelchen aus Alkohol. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther. **Benzylaminsalz** $C_{22}H_{22}O_{13} \cdot 3\ C_7H_9N$[3]). **Chinolinsalz**[2]) $C_{33}H_{29} \cdot O_{14}N$ (?). Rote Schüppchen. Siedep. 220° unter Zersetzung.

Alcylierte Carminsäuren[6])[7]): **Carminsäuredimethyläther** $C_{22}H_{20}(CH_3)_2O_{13}$. Durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung schöner roter Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Wasser, mit Cochenillefarbe löslich in Alkali. Färbt Beizen wie Carminsäure. Geht durch Oxydation mit reiner Salpetersäure in Methylcochenillesäuremonomethylester über, daneben Methylcochenillesäure und Oxalsäure[8]).

Carminsäurepentamethyläther $C_{22}H_{17}(CH_3)_5 \cdot O_{13}$ neben **Carminsäurehexamethyläther** $C_{22}H_{16}(CH_3)_6O_{13}$. Durch Methylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd in abs. ätherischer Lösung. Pentaverbindung: Orangefarbiges Pulver, rotviolett in Alkalien löslich. Färbt Beizen nicht. Hexaverbindung: Schwachgelbes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkalien. Mit roter Farbe löslich in Benzol, Aceton, Eisessig, Alkohol; wenig löslich in Äther. Siedep. um 90°. In gleicher Weise. Äthyläther und Propyläther[7]) dargestellt.

Carminsäuretetramethyläther $C_{22}H_{18}(CH_3)_4O_{13}$. Übergangsprodukt beim Entalkylieren des Penta- und Hexamethyläthers. Durch Ligroinfällung aus der wässerigen Lösung nach Entalkylieren mit rauchender HCl im Rohr bei 70° in Alkali kornblumenblau, in Soda carminrot, in konz. H_2SO_4 carminrot löslich.

Entalkylieren der Alcylcarminsäuren durch Kochen mit Alkalien nur unvollkommen, erfolgreich mit Bromwasserstoffsäure.

Anhydrocarminsäure $C_{22}H_{16}O_{10}$. Als Produkt bei der Entalkylierung von Methyläthern der Carminsäure mit HBr im Glycerinbad bei 95—100°. Durch Eingießen in Wasser

---

[1]) Schunck u. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **27**, 2979 [1894].
[2]) Miller u. Rohde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2653/2663, 2667 [1893]; **30**, 1759 [1894].
[3]) Liebermann, Hörnig u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 149 [1900].
[4]) Schaller, Bulletin de la Soc. chim. [2] **2**, 414 [1864].
[5]) Hlasiwetz u. Grabowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 329 [1867].
[6]) Liebermann u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1922 [1909].
[7]) Landau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2442 [1900].
[8]) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1387 [1910].

als braunes Pulver. Löslich in Alkohol. Daraus gefällt mit Ligroin. Ebenso aus Carminsäure direkt durch Spaltung mit Bromwasserstoffsäure.

Tetramethylanhydrocarminsäure $C_{22}H_{12}(CH_3)_4O_{10}$. Durch Methylieren der Anhydrocarminsäure mit Silberoxyd und Jodmethyl. Aus Benzol mit Ligroin gefällt.

Hexaacetylcarminsäure[1]) (Formel auf Grund der früheren Carminsäureformel $C_{24}H_{22}O_{14}$ falsch interpretiert). Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid + $ZnCl_2$ oder konz. H_2SO_4. Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp. 210° unter Zersetzung.

Octaacetylcarminsäure neben der Hexaverbindung oder beim Acetylieren des Hexaproduktes. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 155—165°. Löslich in doppeltkohlensauren Alkalien; daraus fällbar mit Säuren.

Hexabenzoylcarminsäure $C_{64}H_{46}O_{19} = C_{22}H_{16}(COC_6H_5)_6O_{13}$ [2]). Durch Erhitzen der Säure mit Benzoylchlorid auf 80—110°. Orangefarbiges Pulver; aus Benzol mit Ligroin gefällt. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Soda, wenig löslich in verdünntem wässerigen Alkali.

Zur Frage der Konstitution: Die Konstitution der Carminsäure ist noch nicht vollkommen aufgeklärt (vgl. Dimroth)[3]). Durch die folgenden Spalt- und Abbauprodukte gekennzeichnet: Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht **Nitrococcussäure,** identifiziert als 2, 4, 6-Trinitrooxytolylsäure. Durch energisches Bromieren: **α-Bromcarmin** $C_{10}H_4Br_4O_3$, identifiziert als Indonderivat, und **β-Bromcarmin** $C_{11}H_5Br_3O_4$, bald als Naphthochinonderivat und bald als Indonderivat aufgefaßt. Durch Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung: **Cochenillesäure** = 1-Methylphenol-(5)-Tricarbonsäure (2, 3, 4). Durch Oxydation mit Kalischmelze: **Coccinin** (vielleicht Methyltetraoxynaphthalin). Fragliche Konstitution der Carminsäure: Symmetrisch aufgebaut aus zwei gleichartigen Resten der Naphthochinongruppe oder als Bishydrinden-Derivat bzw. als Naphthacenchinon-Derivat aufgefaßt. Nach Dimroth aber unsymmetrisch als aus einem Naphthochinonkern bestehend gedacht, wobei die restlichen Kohlenstoffe des $C_{10}H_5O_7$ der aliphatischen oder hydroaromatischen Reihe angehören.

Derivate: Nitrococcussäure[4])[5]) $C_8H_5(NO_2)_3O_3 + H_2O$ = 2, 4, 6-Trinitrooxytolylsäure, Trinitrokresotinsäure. Aus Cochenille oder Carminsäure durch Kochen mit HNO_3. s = 1,37. Eindampfen der entstehenden Lösung auf dem Wasserbad und Umkrystallisieren bzw. Trennen von Oxalsäure aus verdünnter HNO_3. Ausbeute 6—7%. Synthetisch dargestellt von Kostanecki und Niementowski[6]). Kleine, silberglänzende Blättchen. Schmelzp. 170—180° unter Zersetzung. Bei hoher Temperatur verpuffend. Leicht löslich in heißem H_2O und Äther, zerfällt in Wasser bei 180° im Rohr in CO_2 und Trinitro-m-kresol. Salze: NH_4-Salz + $\frac{1}{2}H_2O$. K_2A, kleine gelbe Krystalle. BaA + H_2O. Gelbe Krystalle. Durch Alkoholzusatz aus Wasser. Ag_2A, lange, gelbe Nadeln. Mit basisch essigsaurem Blei gelber Niederschlag, der beim Erhitzen rot, beim Erkalten wieder hellgelb wird.

α-Bromcarmin[1])[2])[7]) $C_{10}H_4Br_4O_3$

```
        CH3
   Br/\CO
     |  |  \C · Br2
   OH\/CO/
       Br
```

Zusammensetzung: 24,39% C, 0,81% H. Durch Einlaufen von Brom in heiße Carminsäure-Lösung in 25proz. Essigsäure[1])[2])[5]) oder durch Behandeln von β-Bromcarmin in 50proz. Essigsäure mit überschüssigem Brom in Essigsäure[1]). Entsteht neben β-Bromcarmin. Ausbeute nach der Methode Liebermann, Hörnig und Wiedermann[2]) am größten bis zu 47%. Auf Kosten von β-Bromcarmin. Reinigung durch Umkrystallisieren aus sehr viel

---

[1]) Miller u. Rohde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2653, 2667 [1893]; **30**. 1759 [1894].

[2]) Liebermann, Hörnig u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 149 [1900].

[3]) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1611 [1909].

[4]) Warren de la Rue, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **64**, 1, 1448.

[5]) Liebermann u. van Dorp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 113 [1872].

[6]) Kostanecki u. Niementowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 250 [1885].

[7]) Will u. Leymann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3180, 3191 [1885].

Alkohol. Farblose Nadeln. Schmelzp. 248—249° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr langsam löslich in Natriumbicarbonat, löslich in NaOH, schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig. Salze: Na-Salz. Gelber Krystallbrei. Durch Zerreiben der Substanz mit wässeriger Sodalösung. Sehr schwer Salzbildung mit aromatischen Basen[1]). p-Toluidinsalz: Durch Anreiben der Substanz mit wässeriger Sodalösung und Versetzen des in Alkohol suspendierten Na-Salzes mit p-Toluidin. $C_{10}H_4Br_4O_3 \cdot C_7H_7NH_2$. Wasserlöslich, alkoholunlöslich. Schmelzp. 165° unter Zersetzung. Durch Kochen von Bromcarmin mit KOH entsteht rote Lösung, aus der durch Ansäuern α-Oxybromcarmin ausfällt. Durch Erwärmen mit Soda partieller Zerfall in Dibromoxymethylphthalsäure und Bromoform[2]).

α-Oxybromcarmin[3]) $C_{10}H_6Br_2O_5 + H_2O$. Aus α-Bromcarmin durch Kochen mit KOH und Fällen mit Säure. Krystalle aus verdünntem Alkohol. Bei 100° entweicht Krystallwasser. Schmelzp. 207—208° unter Gasentwicklung. Geht durch Oxydation in das Säureanhydrid $C_9H_4Br_2O_4$ einer Säure $C_9H_6Br_2O_5$ über. Der Methylester des α-Oxybromcarmins: $C_{10}H_5Br_2O_5CH_3$. Durch Verestern in Methylalkohol mit HCl-Gas. Krystalle durch Wasserverdünnung. Schmelzp. 192°. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Alkalibicarbonaten. Methyläthersäure: $C_{11}H_8Br_2O_5$. Durch Verseifen des Methylesters mit KOH, Alkohol und Jodmethyl. Schmelzp. 185°. Durch Spaltung von α-Oxybromcarmin mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung erfolgt nach Einengen Krystallabscheidung. Schmelzp. 243—244°, nach Auskrystallisieren aus Alkohol. Zusammensetzung: $C_9H_6Br_2O_4$, zweibasische Säure (Bibromoxytolylameisensäure?). Daneben aus den Mutterlaugen ein Körper $C_9H_4Br_2O_4$. Schmelzp. bei 195°. Löslich in Ätzalkalien, unlöslich in Alkalibicarbonaten.

β-Bromcarmin[1])[2])[3]) $C_{11}H_5Br_3O_4$. Zusammensetzung: 29,93% C, 1,13% H, 54,42% Br, 4,52% O.

CH3 O / Br · · OH / OH Br / Br O — I [1]) oder CH3 / Br CO / OH CH >CBr2 / CO — II [4])

Diskutierte Formelbilder

Wahrscheinlich I; vgl. Dimroth[5]); vermutlich ein substituiertes Bromoxy-α-naphthochinon[1]). Neben α-Bromcarmin durch Erwärmen von Carminsäure (50 g) in Eisessig (1000 g) mit Brom (100 g) und Wasserfällung des Filtrates. Amorpher, gelber Niederschlag, in Wasser suspendiert. Reinigung über das rote, wasserlösliche Kalisalz. Zerlegen desselben mit HCl, Auskochen der Fällung mit Alkohol. Umkrystallisieren durch Verdunsten aus Aceton. Ausbeute 8—10% der Carminsäure[1])[2])[3])[6])[7]). Orangegelbe Nadeln. Schmelzpunkt unter totaler Zersetzung bei 238°, bei schnellem Erhitzen bei 241°. Alkalisalze: NH_3- und Na- bzw. K-Salz rot, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Ba-Salz braunrot, Pb-Salz braun, Fe-Salz schwarz. Sehr leicht Salzbildung mit aromatischen Basen[2]). Durch direkte Umsetzung im Lösungsmittel (Aceton, Alkohol, Eisessig) mit der gewählten Base (p-Toluidin, α- und β-Naphthylamin, ψ-Cumidin, p-Anisidin). Säurezusatz regeneriert freies β-Bromcarmin. p-Toluidinsalz $C_{11}H_5Br_3O_4C_7H_9N$, rote Nadeln aus siedendem Alkohol.

Derivate: Durch Oxydation mit $KMnO_4$ Dibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure $C_9H_6Br_2O_6$ bzw. deren Anhydrid $C_9H_4Br_2O_4$. Schmelzp. 230°. Mit Zinkstaub und NaOH 1-Methyl-2, 4-Dibromnaphthen $C_{11}H_8Br_2O_4$ [1]). Mit überschüssigem Brom in Essigsäure α-Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$ [1]). Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 in der Wärme Acetyl-β-bromcarmin[7]). Gelbe Nädelchen. Schmelzp. 229°. Durch Reduktion mit Zink in alkalischer Lösung und Erwärmen wird die Lösung graustichig gelb. Luft-

[1]) Liebermann, Hörnig u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 149 [1900].

[2]) Miller u. Rohde, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2653 [1893]; **30**, 1759 [1894].

[3]) Will u. Leymann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **18**, 3180, 3191 [1885].

[4]) Liebermann u. Voßwinkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2654 [1893]; **30**, 688, 1731 [1897].

[5]) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**. 1611 [1909].

[6]) Liebermann u. Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1922 [1909].

[7]) Rohde u. Dorfmüller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1363 [1909].

sauerstoff färbt wieder rot. Der Ätherextrakt hinterläßt als bräunliches Öl, die genuine Säure $C_{11}H_8O_4Br_2$. Daraus durch Acetylieren der Körper $C_{19}H_{16}O_8Br_2$. Haarfeine Nädelchen aus heißem Benzol. Schmelzp. 208°. Durch Verseifen und Oxydation dieses Körpers[1]) und Fällen mit H_2SO_4 entsteht ein gelber Körper. Aus siedendem Aceton orangerote Prismen. Schmelzp. 258°. Daraus wieder durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in etwas konz. H_2SO_4 der Körper $C_{15}H_{10}O_6Br_2$ [1]). Grüngelbe Nadeln aus heißem Alkohol. Schmelzp. 233°. Durch Destillation von β-Bromcarmin, wie des Verseifungs- und Oxydationsproduktes, entsteht Naphthalin[1]).

Bei gelinder Bromierung von Carminsäure entstehen:

Dibromcarminsäurehydrobromid[2]) $C_{22}H_{21}O_{13}Br_3$. Bei Bromierung von Carminsäure in Essigsäure (50 proz.) unter Kühlung im Dunkeln[2]). Citronengelbe Krystalle. Unlöslich in kaltem und heißem Wasser und in Alkalien, in heißem Wasser zersetzlich. Verliert leicht BrH, CO_2 unter Übergang in

Decarbooxydibromcarminsäure $C_{21}H_{20}O_{11}Br_2$. Rote Nädelchen, hygroskopisch. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkali. In NH_3-Lösung mit $BaCl_2$ violetter Niederschlag. Durch Acetylieren mit Natriumacetat + Essigsäureanhydrid entsteht ein Hexaacetylprodukt $C_{21}H_{14}(COCH_3)_6O_{11}Br_2$, Orangefarbiges Pulver. Durch Benzoylieren mit warmem Benzoylchlorid ein Hexabenzoylderivat $C_{21}H_{14}(COC_6H_5)_6O_{11}Br_2$. Orangerotes Pulver aus Benzol und Ligroin. Schmelzp. 160—170° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkali. Durch weitere Einwirkung von Brom auf die freie Säure: β-Bromcarmin.

Coccinin $C_{14}H_{12}O_5$ bzw. $C_{16}H_{14}O_6$ [3]), wahrscheinlicher $C_{11}H_{10}O_4$ [4]).

CH3 OH / OH / OH / OH   oder   CH3 OH / OH / OH / OH

wahrscheinlich ein Methyltetraoxynaphthalin[4]). Durch Erhitzen von Carminsäure mit Ätzkali, bis eine Schmelzprobe mit goldgelber Farbe in Wasser löslich ist. Verdünnen mit Wasser, Ausäthern und Abdampfen. Als Nebenprodukte entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure. Reinigung der gelben Krystallmasse aus siedendem Alkohol. Gelbe, flimmernde Blättchen, dem rhombischen System angehörig. Im Mikroskop gelb durchsichtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Unter O_2-Absorption werden die Lösungen an der Luft grün bis purpurn. Durch Schütteln an der Luft mit NH_3 violette Farbe. $FeCl_2$-Zusatz färbt die alkoholische Lösung rot. Natriumamalgam zur alkoholischen Lösung scheidet grüne Flockung ab. Das Filtrat wird an der Luft indigoblau, dabei Abscheidung eines dunkelblauen Körpers ($C_{14}H_{12}O_5$?). Coccinin ist mit gelber Farbe in kalter konz. H_2SO_4 löslich, beim Erwärmen der Lösung Farbenumschlag zu Indigoblau. Indigoblaufärbung beim Erwärmen der Coccininlösung mit Braunstein. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht aus Coccinin ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Salze: NH_3-Salz durch Überleiten von NH_3. Löslich in H_2O. Violette Lösung beim Schütteln mit Luft. Acetylderivat $C_{14}H_{17}(C_2H_3O_2)_5$ [5]), wahrscheinlicher $C_{11}H_6O_4(COCH_3)_4$ [4]). Krystalle, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Ruficarmin $C_{16}H_{12}O_6$. Durch Erhitzen von Carminrot oder Carminsäure mit Wasser im Rohr an 200°. Dabei Entfärbung zu hellgelber Lösung mit harzartigem Nebenprodukt. Dieses ist löslich in Alkohol und Äther. Ruficarmin ist aus dieser alkoholischen Lösung durch leichtes Ansäuern als carminrotes Pulver fällbar.

Ruficoccinin[6]) $C_6H_{10}O_6$. Durch Erhitzen von 1 T. Carminsäure mit 25 T. konz. H_2SO_4 auf 130—140° (Nebenprodukt ein Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$) und Eingießen der violettroten Lösung in Wasser und Aufnehmen des Niederschlags in kochendem Alkohol. Ausbeute etwa 10% aus Cochenille. Ziegelrotes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in warmem

---

[1]) Rohde u. Dorfmüller, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1363 [1909].
[2]) Liebermann, Hörnig u. Wiedermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 149 [1900].
[3]) Hlasiwetz u. Grabowski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **141**, 329 [1867].
[4]) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **42**, 1611 [1909].
[5]) Fürth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2169 [1883].
[6]) Liebermann u. van Dorp, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **163**, 113 [1872].

Wasser und Äther. Ätherlösung hat grünlichgelbe Fluorescenz. Löslich violettrot in konz. H_2SO_4. Kalksalz, $C_{16}H_8O_6Ca$, dunkelvioletter Niederschlag, trocken fast schwarz. Durch Erhitzen im Rohr mit Wasser auf 200—215° entstehen orangerote Nadeln. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Schmelzp. 183—188°. Das Nebenprodukt, $C_{32}H_{20}O_{13}$, schwarzes Pulver; unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in KOH oder konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Durch starke Salpetersäure entsteht Oxalsäure und Nitrococcussäure (s. diese). Durch Zinkstauberhitzen: der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Durch Erhitzen mit wässerigem Baryt auf 180°: eine Säure, die beim Glühen den Kohlenwasserstoff C_6H_{12} liefert.

Oxydationsprodukte der Carminsäure: Cochenillesäure[1][2]) $C_{10}H_9O_7 = CH_3 \cdot C_6H_2OH \cdot (5)(COOH)_3$ 2, 3, 4 = 1-Methylphenol-(5)-Tricarbonsäure 2, 3, 4. Durch Oxydation von Carminsäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (neben α-Coccininsäure), Eindampfen der abgekühlten Filtrate und Aufnehmen der Rückstände mit alkoholhaltigem Äther. Reinigung des Krystallrückstandes über das Bleisalz oder direkt aus siedendem Wasser bzw. Methylalkohol + Chloroform. Schmelzp. 224—225° unter CO_2-Entwicklung. Weiße Nädelchen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aceton, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, Benzol und Äther, fast gar nicht in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Salze: Keine Fällung durch Zusatz von $BaCl_2$ oder $CaCl_2$. Ca-Salz durch Umsetzen mit $CaCO_3$. Mit $FeCl_2$ Rotfärbung. Bromwasser fällt aus nicht zu verdünnter Lösung Tribromkresotinsäure $C_6Br_3(CH_3)COOH(OH)$. Ein Silbersalz der Cochenillesäure enthält 1 Mol. H_2O. Weißer Niederschlag. Nicht ganz unlöslich in Wasser. Das Ca-Salz, $(C_{10}H_5O_7)_2Ca_3 + 7\,H_2O$, aus wässeriger Lösung durch Alkohol-Äther fällbar. $(C_{10}H_5O_7)_2Ba_3 + 2\,H_2O$ bei 130° bzw. $(C_{10}H_5O_7)_2B$ bei 180° durch Erhitzen der mit Barytwasser versetzten Lösung. Durch Acetylieren mit Acetylchlorid bei 100°: $C_{12}H_{10}O_8$. Nach Verdünnung Krystallfällung; umkrystallisiert aus Benzol oder Ligroin. Schmelzp. 137—139°; leicht zersetzlich. Cochenillesäure ist sehr leicht zu alkylieren[3]). Es sind dargestellt durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodalkyl ein Trimethyl-, Triäthylester, Monomethyl- und Monoäthylester. Die entsprechenden Ester der methylierten Cochenillesäure sind auch aus der alkylierten Carminsäure bzw. Kermessäure direkt gewonnen. **Methylcochenillesäuremethylester** $C_{12}H_{12}O_7$ u. a. durch Oxydation von Trimethyläther der Kermessäure mit $KMnO_4$ in Essigsäure-Lösung. Krystallisiert aus Wasser unter HCl-Zusatz oder heißem Wasser in Tafeln. Mäßig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, fast gar nicht in Benzol und Chloroform, löslich im Gemisch von Benzol und Essigester. Schmelzen unter Anhydridbildung. Auf 160° vorerhitzt, liegt der Schmelzp. bei 178—180°. Bei 170° Sinterung. **Ba-Salz,** in heißem Wasser sehr schwer löslich. Aus konz. Lösung durch Barytzusatz zur heißen Lösung in Schüppchen, aus verdünnter Lösung in Tafeln. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt Anhydridbildung unter Verlust von 1 Mol. Wasser. Anhydrid krystallisiert aus Ligroin in Spießen. Schmelzp. 149°. Kochen mit Wasser regeneriert die Säure.

Methyläthercochenillesäure $C_{11}H_{10}O_7$. Aus dem Methylcochenillesäuremethylester durch Verseifen mit der 20fachen Menge heißer 25 proz. KOH und Ausäthern der angesäuerten Lösung. Krystalle aus wässeriger Lösung nach HCl-Zusatz in kleinen, am Ende verdickten Stäbchen. Schmelzp. 200°. Sintern bei 198°, abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in verdünnter Salzsäure, mäßig leicht in Äther, schwer in Benzol, reichlich in siedendem Eisessig. — **Bariumsalz,** in Wasser leicht löslich. Krystallisiert in Nädelchen auf Alkoholzusatz.

Spaltungen: Durch Kochen der Säure mit Jodwasserstoffsäure entsteht Oxyuvitinsäure neben Cochenillesäure. Durch Erhitzen von Cochenillesäure auf 170° entsteht: α-Coccinsäure. Durch Sublimieren oder längeres Erhitzen auf 250—260°: β-Coccinsäureanhydrid. Durch Erhitzen auf 200—210° mit Wasser: symmetrische Kresotinsäure.

α-Coccinsäure[1][2]), identisch mit n-Oxyuvitinsäure = 1-Methylphenol-(5)-Dicarbonsäure (2, 4). Aus Carminsäure neben Cochenillesäure durch Oxydation mit Kaliumpersulfat; beim Abkühlen der Oxydationslösung ausfallend, oder direkt durch Erhitzen der Cochenillesäure mit Wasser auf 170°[1]). Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 295—298°[4]) unter Zersetzung. Leicht löslich in abs. Alkohol, wenig löslich in Wasser.

---

[1]) Liebermann u. Voßwinkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 2654 [1893]; **30**, 688, 1731 [1897].
[2]) Liebermann u. Voßwinkel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **30**, 688 [1897].
[3]) Landau, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 2443, 2446 [1900].
[4]) Errera, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **32**, 2786 [1899].

β-Coccinsäure $C_6H_2(OH)CH_3<^{COOH}_{COOH}$. Aus Cochenillesäure durch mehrmaliges rasches Sublimieren oder Schmelzen bis zur beendeten CO_2-Entwicklung bei 250°. Krystalle aus siedendem Benzol. Schmelzp. 166—168°. Es entsteht zunächst das Anhydrid, das durch Kochen mit Wasser in die zweibasische Säure übergeht. Schmelzp. 155—157°. Leicht löslich in Wasser. Mit $FeCl_2$ erfolgt keine Rotfärbung mehr, sondern weißlichgelbe Trübung. Nach Schmelzen mit Resorcin erfolgt Fluorescinreaktion.

Carminazarin[1]) $C_{12}H_{18}O_7$. Vermutliche Formel

CH_3 O
·OH
OH ·OH
COOH O

Durch Oxydation von Carminsäure in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bei 0°. Auf 1 Mol. Säure kommen 7—8 Sauerstoffäquivalente. Zuletzt Erwärmen auf dem Wasserbad und Extrahieren der gelben Lösung mit Äther. Umkrystallisieren aus Wasser. Granatrote Drusen mit 4 Mol. H_2O, entweichen bei 100°; dann gelbbraune bis goldgelbe Nadeln. Löslich in kochendem Wasser, löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin. Zersetzungspunkt ohne scharfen Schmelzp. 240—250° unter Schwärzung. Salze: Mit wenig KOH in Wasser blaurote, mit KOH-Überschuß blaue Farbe. **Monokaliumsalz** $C_{12}H_7O_7K$. Krystallwasserhaltig, goldgelbe Nadeln aus heißer, wässeriger Lösung mit konz. Kaliumacetatlösung. In heißem Wasser besteht ein violettes Hydrat. NH_3-Salz mit violetter Farbe. Mit konz. H_2SO_4 entsteht braunrote Lösung. Durch Zinkstaub in NaOH, NH_3 oder H_2SO_4 Entfärbung. Durch Autoxydation Wiederkehr einer blaugrünen Farbe. Der Körper ist seiner Natur nach ein Naphthochinonderivat.

Derivate[1]): **Carminazarinchinon** $C_{12}H_6O_7 + 2\,H_2O$. Aus Carminazarin durch Oxydation mit 50proz. HNO_3 in Eisessiglösung. Unlöslich in Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform, sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Umkrystallisiert aus Salpetersäure, enthält 2 Mol. H_2O, sehr fest. Mit NH_3, Soda oder NaOH wird die farblose wässerige Lösung gelbbraun. Mit mehr NaOH grün, dann kornblumenblau. Durch Luftzutritt wird die blaue Lösung gebleicht. Bei Luftabschluß ist durch Ansäuern der blauen Lösung ein fleischroter Krystallniederschlag fällbar. Das Chinon geht durch Erwärmen im Trocknen, Erhitzen in Wasser oder Eisessig in Carminazarin über. Durch Behandeln der alkalischen Carminazarinlösung bei 60—70° mit O_2 entsteht **Kresotinglyoxyldicarbonsäure** $C_{11}H_8O_8 + 2\,H_2O$, die ihrerseits durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad in **Cochenillesäure** (s. diese) übergeht.

Nebenprodukt bei der Oxydation von Carminsäure mit **Bariumpermanganat** in Schwefelsäurelösung neben Carminazarin, bisher in Form eines Ba-Salzes isoliert, ist das

Carminochinon[1]), vermutliche Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_{14}$, von dem Formelbild

CH_3 O
:O
OH
OH $C_{10}H_{15}O_7$
COOH O

Aus wässeriger Carminsäurelösung unter Zusatz von Essigsäure und Mangansuperoxyd in der Kälte: 2 Oxydationsphasen. Zuerst Verschwinden der Carminfarbe; die Lösung ist braungelb und bleibt es auf NaOH-Zusatz. Durch Reduktion mit SO_2 kehrt die Carminfarbe wieder. Ebenso regeneriert sich Carminsäure beim Stehen oder kurzen Erwärmen. Als Nebenprodukt entsteht wohl ein höher oxydierter Körper, da die Lösung einen mehr braunen stumpfen Farbenton hat.

---

[1]) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 42, 1611 [1909].

Kermesfarbstoffe, Kermessäure.

Mol.-Gewicht 300.
Zusammensetzung: 58,06% C, 3,25% H, 39,69% O.

$C_{18}H_{12}O_9$.

Vorkommen: Im Weibchen der Kermesschildlaus (Lecanium ilicis) [1]).

Darstellung: [2]) Aus dem Rohprodukt der Droge (getrocknete und gepulverte Insekten). Nach vorangehender Ätherextraktion der Fette und Wachse wird der Farbstoff mit HCl-haltigem Äther freigemacht (mit $3^1/_2$ l 14% HCl enthaltendem Äther auf 5 kg Droge) und dann mit Äther extrahiert. Der Farbstoff geht zum größeren Teil in Lösung. Die noch gefärbten Rückstände werden heiß mit Alkohol aufgenommen; dann Fällen aus der alkoholischen Lösung als Na-Salz durch doppeltnormale wässerige Natriumacetatlösung. Die Fällung wird in heißer NaOH aufgenommen und kochend mit HCl gefällt. Niederschlag rein krystallisiert. Die im Äther enthaltenen Anteile werden mit Natriumacetatlösung ausgeschüttelt; das alsbald ausfallende Na-Salz nach Reinigung mit Alkohol und Äther wie oben verarbeitet. Ausbeute etwa 50—55 g aus 5 kg der Droge.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Zu Büscheln gruppierte Nadeln aus heißem Eisessig, der etwas Wasser enthält, ebenso aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. unter Zersetzung um 250°. Bei stärkerem Erhitzen Blähen unter Gasentwicklung. Es hinterbleibt viel Kohle und ein rotes Sublimat. Dieses wird in konz. Schwefelsäure blau, in Natronlauge karmoisinrot löslich. Schwer, aber nicht unlöslich in kaltem Wasser, mit gelbstichiger Farbe, reichlicher in heißem Wasser. Krystallisiert beim Abkühlen in Nädelchen. HCl-Zusatz vermindert die Löslichkeit. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig leicht in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in wasserhaltigem Eisessig, unzersetzt löslich in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Spektrum dem der Carminsäure sehr ähnlich. Absorptionsstreifen bei $\lambda = 500—545\ \mu\mu$. Borsäurezusatz zu dieser Lösung erzeugt Farbenumschlag in Blau. Dabei zwei neue Absorptionsstreifen im Grüngelb bei $\lambda = 570\ \mu\mu$ und Orange bei $\lambda = 630\ \mu\mu$. In Natriumbicarbonat ist die Säure mit ziegelroter bis violettroter, in NaOH mit mehr violetter Farbe löslich. Verdünntes Natriumacetat löst unter Bildung eines sauren Salzes. Färbt Wolle im sauren Bade orangerot; Ausfärbung auf Zinnbeize scharlachrot weniger blaustichig als Carminsäure, auf Tonerdenbeize bordeauxrot.

Salze: **Dinatriumsalz** $C_{18}H_{10}O_9Na$. Durch Lösen von Kermessäure (1,5 g) in Alkohol (40 ccm) in der Hitze und Zufügen von 1,5 g Na-Acetat in verdünntem Alkohol (15 ccm). Krystallinisches, rotbraunes Pulver. Löslich violettrot in Wasser. — **Bariumsalz** $(C_{18}H_{11}O_9)_2Ba$. Durch Versetzen von Kermessäure (1 g), in 150 g Eisessig + 25 ccm H_2O heiß gelöst, mit 1 g Bariumacetat in 25 ccm Wasser in der Siedehitze. Braune, zu Kreuzen gruppierte Stäbchen. Hält fest Krystallwasser zurück, das erst bei 130° im Vakuum entweicht. — **Basisches Bariumsalz.** Durch Fällen mit überschüssigem Barytwasser aus kalter wässeriger Lösung violett gefärbt, **Anilinsalz** in kleinen Prismen, **p-Toluidinsalz** in lanzettförmig zugespitzten Nadeln durch Zusammenfügen alkoholischer Lösungen.

Tetraacetylverbindung $C_{18}H_8O_9(COCH_3)_4$. Aus Kermessäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nach Abkühlen als gelbe Nädelchen aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 245°, bei 220—230° Rotfärbung. Unlöslich in Wasser, Äther, schwer löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol; gelb gelöst durch $NaHCO_3$. Durch kaltes Alkali leicht verseift zu Kermessäure.

Trimethylverbindung $C_{21}H_{18}O_9$. Aus Kermessäure über das Kaliumsalz, das in Toluol suspendiert mit Methylsulfat am Rückflußkühler gekocht wird. Rohprodukt besteht aus verschiedenen Methylierungsstufen. Isoliert als Kaliumsalz durch Verreiben der auskrystallisierten Methylverbindungen mit 15proz. Kaliumcarbonatlösung in der Wärme. Ungelöst bleibt das K-Salz als bräunlich orangefarbiges Salz. Isolierung des Äthers durch Zersetzen des Salzes mit verdünnter warmer HCl und Krystallisieren aus viel Eisessig. Büschelförmig angeordnete Nadeln. Schmelzp. 310°. Bei höherer Temperatur unzersetzt sublimierend. Violett löslich in konz. H_2SO_4; durch Borsäurezusatz Umschlag in Blau. In beiden Lösungen der Absorptionsstreifen der Kermessäure bei $\lambda = 500\ \mu\mu$, in der violetten noch ein schwacher Streifen bei $\lambda = 540\ \mu\mu$, in der borsäurehaltigen außerdem zwei breite Streifen um $\lambda = 550\ \mu\mu$ und $630\ \mu\mu$. Mit Kaliumcarbonat ein violettes Salz, nur schwer in heißem Wasser löslich; mit

---

[1]) Heise, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **1895**, 513.
[2]) Dimroth, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **43**, 1387 [1910].

Kaliumbicarbonat keine Salzbildung. Durch Kochen mit verdünnter NaOH in H-Atmosphäre Verseifung zu einer der Kermessäure verwandten Substanz.

Reduktion von Kermessäure: Erfolgt durch Zinkstaub in NH_3-Lösung zweiphasig. Erste Reduktionsstufe von bräunlicher Farbe, durch Luft wieder zu Kermessäure oxydierbar; zweites Produkt stabiler von gelber Farbe. Durch Reduktion mit JH in Eisessiglösung in der Wärme: beim Erkalten braunrote Krystalle (Perjodid), die beim Trocknen Jod abgeben. Jod, durch SO_2 entfernt, hinterbleibt blaßgelbe Substanz, in NaOH braunrot löslich. Das Perjodid wird unter Alkohol und Benzol zu Stäbchen weiter oxydiert. $C_{18}H_{12}O_8$. Durch Krystallisation aus 80 proz. Essigsäure prächtig rote Nadeln. Zersetzung ohne Schmelzen bei 275°. Unlöslich in Wasser, mit roter Farbe löslich in $NaHCO_3$, durch NaOH Umschlag in Blau. In konz. H_2SO_4 violett löslich. Dem Spektrum der sauren Lösung fehlt der Absorptionsstreifen bei $\lambda = 500\,\mu\mu$. Durch Reduktion dieser Substanz in 80 proz. Essigsäure mit Zinkstaub Abblassen zu Hellgelb. Nach Erkalten gelbe, stäbchenförmige Krystalle, in $NaHCO_3$ gelb löslich. Durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung wieder oxydiert.

Durch Oxydation der Kermessäure mit warmer, konz. HNO_3 entsteht Nitrococcussäure neben reichlich Oxalsäure. Durch Oxydation von Kermessäuretrimethyläther mit $KMnO_4$ entsteht **Methylcochenillesäuremethylester** $C_{12}H_{12}O_7$ (s. diese) neben dem Dimethyläther der Kresotinglyoxyldicarbonsäure.

Laccainsäure.[1])

Zusammensetzung: 57% C, 3,62% H, 38,55% O berechnet; 57,9—58,60% C, 4,18 bis 4,20% H gefunden.

$$C_{16}H_{12}O_8.$$

Vorkommen: In dem als Lac-dye bezeichneten Rohprodukt (Stocklack), einem gefärbte Pflanzenharze enthaltenden Substanzgemisch, das durch den Stich eines Insektes auf der Pflanze entsteht. Der darin enthaltene rote Farbstoff scheint der Carminsäure chemisch nahe verwandt.

Darstellung: Das Rohprodukt des Handels enthält etwa 10,4—13,2% Farbstoff. Nicht alle Arten der Handelsware sind gleich zusammengesetzt. Technisches über das Rohprodukt s. bei Muspratt[2]).

Isolierung des reinen Farbstoffes: Aufschließen des Rohmaterials mit mäßig verdünnter H_2SO_4 bei 90° oder HCl bei 100°. Die blutroten sauren Filtrate werden mit NH_3 ausgefällt, der violettschwarze Niederschlag mit Wasser gelöst, mit neutralem Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wird mit H_2S entbleit und durch Eindampfen wird ein Trockenrückstand gewonnen, der mit Alkohol aufgenommen wird (großer Teil bleibt ungelöst). Durch Ätherzusatz in großer Menge ziegelroter, z. T. noch harziger Niederschlag. Das Filtrat des Niederschlags wird durch Abdestillieren von Äther befreit. Durch langsames Eindunsten der alkoholischen Lösung erfolgt Krystallisation.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Bräunliches, krystallinisches Pulver, wenn gut krystallisiert, rhombische Tafeln von gelbroter Farbe. Langsam löslich in Alkohol, leicht löslich in Weingeist, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, weniger löslich in Wasser, mit blutroter Farbe, unlöslich in Ligroin und Benzol, kaum löslich in Äther. Die alkoholische Lösung wird aber durch Äther nicht gefällt. Zersetzung ohne scharfes Schmelzen bei 180°. In wässeriger Lösung erzeugen starke Mineralsäuren Färbung ins Gelbliche, KOH oder NaOH fuchsinrote Farbe, in dieser Lösung durch Alkohol violette Flocken des Alkalisalzes abgeschieden unter Entfärbung der Lösung. NH_3 und Alkalicarbonate entfärben die wässerige Laccainsäurelösung. Durch Barytwasser violette Fällung, durch $BaCl_2$ ziegelrote Fällung, durch Natriumacetat quantitative Fällung. Durch $MgSO_4$ keine Fällung; dazu NH_3 zugefügt: purpurne Lackfällung. Durch Alaun weinrote Färbung, dazu NH_3: karmoisinrote Fällung. Durch $FeSO_4$ schwarzer Niederschlag, durch FCl_2 Schwarzfärbung ohne Niederschlag. Durch HCl + Zinnchlorür bräunlichroter Niederschlag. Durch Zinntetrachlorid aus stark saurer Lösung roter Niederschlag. Natriumbisulfit oder schweflige Säure entfärben nicht. Chlor, Brom, alkalisches H_2O_2 zerstören. Durch Zinkstaub zu alkoholischer Lösung Entfärbung; Schütteln mit Luft regeneriert den Farbstoff. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird reduziert, Fehlingsche Lösung nicht. Spektrum: In stark alkalischer Lösung ein Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E*, ein zweiter, weniger stark, zwischen *F* und *b*, ein dritter, schwacher, bei *F*.

[1]) Schmidt, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 1285 [1887].
[2]) Muspratt, Technische Chemie **3**, 241 [1891].

In konz. H_2SO_4-Lösung: In großer Dichte Auslöschung von *D* ab ins Violett, in mäßiger Verdünnung 1. intensiver Streifen bei *D*—$^1/_3$ *E*; 2. schwacher zwischen *E* und *b*; 3. bei *F* (sämtliche Streifen sind jenen der Carminsäure ähnlich, aber mehr nach der roten Seite des Spektrums verschoben).

Salze: $C_{16}H_9O_8K_3$. Durch Fällen in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali. Rotbrauner, flockiger Niederschlag; hygroskopisch. Schmelzp. 115°. Rot in Wasser löslich. — $C_{16}H_{10}O_8Ba$. Durch Fällen in wässeriger Lösung mit $BaCl_2$ und kohlensäurefreiem NH_3. Nach Abdampfen des NH_3 braunroter Niederschlag; in Wasser weinrot. Schwer löslich. Acetylprodukte durch Essigsäureanhydrid und geschmolzenen Natriumacetat im Rohr oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nach Eingießen in Wasser gelbes Harz, wenig löslich in Alkohol oder Essigäther. Durch KOH schon in der Kälte verseift. Durch Bromieren in essigsaurer Lösung und Verdünnen mit Wasser gelbes Bromprodukt. Durch konz. HNO_3 entstehen Pikrinsäure, Oxalsäure und Harze, durch kalte konz. H_2SO_4-Lösung mit kirschroter Farbe gelöst. Beim Erhitzen erfolgt Farbenumschlag zu Violett. Durch Eingießen der Lösung in Wasser rotbraune, flockige Fällung. Löslich in Äther, Alkohol, kaum löslich in Eisessig, unlöslich in Amylalkohol, Essigäther, Chloroform, Benzol, löslich mit violetter Farbe in Alkali. Aus wässeriger Lösung durch Bleiacetat dunkelgrüner Niederschlag. Die ätherische Lösung zeigt keine Fluorescenz. Durch konz. HCl bei 180° im Rohr entsteht ein Körper $C_{26}H_{16}O_{11}$. Löslich in Ätzalkalien, chlorhaltig. Durch Kochen mit Alkalien wird Chlor frei. Fällbar als braunroter Niederschlag. Mit Säure kaum löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und organischen Solvenzien, leicht löslich in Alkalien (violettblau) und konz. H_2SO_4 (violett) ohne besonderes Spektrum; unlöslich in Alkalicarbonaten, in NH_3 mit brauner Farbe schwer löslich. Die wässerige Lösung gibt mit Bleiacetat grüne Fällung. Durch konz. HNO_3 entsteht aus dem Körper Pikrinsäure. Durch Kalischmelze von Laccainsäure entsteht bräunliche Schmelze. Nach Wasserverdünnung brauner Schmierenbelag, in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand enthält mit Wasserdampf flüchtige Bestandteile: unbekannte Oxycarbonsäure und nichtflüchtige Bestandteile. Darunter eine in Wasser schwer lösliche Säure: Oxyphthalsäure (?) oder Oxyuvitinsäure; nicht genauer identifiziert. Die Säure gibt mit $FeCl_2$ Rotfärbung. Daneben eine in Wasser leichter lösliche Säure, Schmelzp. 169°, Oxytolylsäure. Die Säure gibt mit $FeCl_2$ keine Färbung. Ferner ein unbekannter Körper, der in Wasser sehr leicht löslich, mit $FeCl_2$ einen schwarzen Niederschlag gibt.

Blaue Farbstoffe.

Stentorin.[1]

Vorkommen: In der Infusoriengattung Stentor coeruleus.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Tiefblauer Farbstoff, der bisher nicht isoliert ist. Seine spektroskopischen Eigenschaften sind direkt an den Infusorien, und indirekt auch an Chaetogasterarten, deren Darm mit Stentor coeruleus angefüllt war, untersucht.

Der Farbstoff zeigt 2 sehr scharf ausgeprägte und begrenzte Absorptionsstreifen. Das dunklere liegt im Rot etwas über die Linie C hinausreichend, das zweite im Grün. Die Lage der Bänderr gleicht jener des Phycocyanins. Verdünnte HCl, HSO_4 und Essigsäure verändern die Farbe nicht, Sodalösung vertieft das Blau, läßt das Band 2 verschwinden und rückt Band 1 etwas nach dem roten Spektrumende.

Cyanein.

Vorkommen: Als blaues Pigment im Schirmrand mancher Rhizostomen und Medusen, u. a. Rhizostoma Cuvieri[2]) [Vellela limbosa[1])[3]), Cyanea, Aurelia[4])[5])]. Es existieren wahrscheinlich mehrere, voneinander verschiedene Cyaneine.

---

[1]) Ray Lankester, Quart. Journ. of microscop. Sc. **13**, 139 [1873].

[2]) Blanchard, Bulletin de la Soc. de Zool. **7**, 402 [1882]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. [7] **4**, 724 [1882].

[3]) A. G. de Negri, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1099 [1877]: Gazzetta chimica ital. [7] **4**, 219 [1877].

[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 62 [1882].

[5]) Mc Kendrick, Journ. of Anat. and Physiol. **15**, 261 [1881].

Darstellung: Aus dem abgeschnittenen Schirmrand der Medusen (Rhizostoma Cuvieri) durch Maceration der absterbenden Gewebe[1]). Es entsteht eine bläulich bis bläulichviolette Lösung.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der im Gewebe enthaltene Farbstoff ist leicht löslich nach Maceration in Wasser, auch in Meerwasser, unlöslich in Glycerin, Alkohol, Aceton, Acetaldehyd, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol. Die wässerige Lösung wird durch Erwärmen lachsfarbig bis rosenrot bei 55—60° [1]) bzw. 40—45° [2]) bzw. 50° [3]). Durch Siedehitze Entfärbung. Die Farbe verändert sich durch Spuren NH_3 oder Säure nicht. Stärkerer Säurezusatz färbt gelbbraun[1]), in reiner Lösung rot[2]) ohne Fällung. Säureüberschuß zerstört (besonders HNO_3) unter Entfärbung. Schwache Säuren zersetzen nicht (Gerbsäure, Pyrogallussäure, Borsäure). Durch stärkere Alkalien Amethystfärbung und Bildung eines Niederschlags. Dieser ist in Säure rosenrot löslich[3]). Der Farbstoff ist fällbar durch Aussalzen mit NaCl oder Fällen mit basischem Bleiacetat, nicht durch andere Metallsalze[1]) ($HgCl_2$). Ozon, Chlor, Brom, Schwefelammonium, Alkohol, Äther, Kaliumpermanganat entfärben[3]). Spektroskopisch: Die blaue, leicht nach Rot fluorescierende Lösung zeigt 3 Absorptionsstreifen, die in neutraler, schwach saurer oder leicht ammoniakalischer Lösung gleich liegen: 1 Band zwischen *C* und *D*, ein zweites zwischen *b* und *D*, ein drittes zwischen *D* und *E*. Am deutlichsten das erste Band im Orangegelb, das zweite zeigt 2 Absorptionsmaxima, das dritte ist nur sehr schwach. Durch Erwärmen rücken die Streifen dem blauen Ende näher. Das Cyanein von Vellela limbosa[4]) verhält sich ähnlich. Löslichkeit wie oben. Löslich in Wasser; durch Säurezusatz Rotfärbung; durch Alkali Amethystfärbung der vorher blauen Lösung. Rückumschlag zu Blau durch Neutralisieren der alkalischen Lösung. Oxydationsmittel entfärben. Angeblich kein charakteristisches Spektrum.

Blaues Pigment bei Korallen (Alcyonarien).

Definition: Blauer Farbstoff sui generis, mit den Cyaneinen offenbar nicht verwandt.

Vorkommen: U. a. bei *Heliopora coerulea*[5])[6])[7]).

Darstellung: Durch Lösen der Kalkskelette in Salzsäure, Extrahieren des Rückstandes mit abs. Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Frisch unlöslich in Äther, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Aceton, löslich in salzsaurem, heißem, abs. Alkohol, Eisessig und organischen Säuren, Ameisensäure, Milchsäure. Unlöslich in Mineralsäuren, löslich mit grüner Farbe in Alkalien. Keine charakteristischen Absorptionsstreifen. Oxydations- und Reduktionsmittel entfärben. Der Rückstand der grünen Alkalilösung wird mit Säure wieder blau.

Asterocyanein.

Vorkommen: Bei Astropecten auranthiacus[1]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Denen des Cyaneins nahestehend (s. diese). Löslich mit tiefblauvioletter Farbe in Wasser. Durch Erwärmen auf 80° Farbenumschlag in Weinrot, in Kälte und O_2-Lüftung Wiederkehr der blauen Farbe. Ebenso in Alkohol, Chloroform und Natronlauge. Danach weniger leicht wieder zu blauer Farbe regenerierbar. HCl-Zusatz vertieft den blauen Farbenton, regeneriert aber kein Asterocyanein aus der stark alkalischen Lösung. NH_3, auch in starker Konzentration, verändert nicht. Fällbar z. T. durch $HgCl_2$ oder Gerbsäure, quantitativ durch neutrales Bleiacetat ohne Farbenveränderung. Spektrum: 1 Band zwischen *C* und *D*, ein zweites zwischen *D* und *E*. Mit dem Farbenumschlag verschwindet das scharf markierte Bänderspektrum.

---

[1]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 62 [1882].

[2]) Blanchard, Bulletin de la Soc. de Zool. **7**, 402 [1882]; Compt. rend. de la Soc. de Biol. [7] **4**, 724 [1882].

[3]) Colosanti, Ann. di Chim. e di Farm. [4] **5**, 110.

[4]) A. G. de Negri, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1099 [1877]; Gazzetta chimica ital. [7] **4**, 219 [1877].

[5]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **17**, 2 [1877].

[6]) Liversidge, Chem. News **80**, 29, 41 [1899]; Journ. of the Roy. Soc. of N. S. Wales **32**, 256.

[7]) Mac Munn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 84 [1889].

Pelagein.

Zusammensetzung: Vermeintliche Elementarformel $C_{20}H_{17}N \cdot O_7$ (?).

Vorkommen: [1]) In der Meduse Pelagia.

Darstellung: Durch Extrahieren mit kochendem Alkohol, Abdampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit Soda und schnelles Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff. Danach Abdunsten des CS_2. Rückstand amorph, violett gefärbt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Violettblauer, amorpher Körper. Aus dem Tier löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser. Die Lösungen entfärben sich am Licht. Sie geben kein charakteristisches Spektrum.

Pigmente bei Echiniden.[2])

Vorkommen: Als blaue bis blauviolette Pigmente im Integument vieler Seeigel (Toxopneustes lividus, Sphaerechinus granularis, Echinus esculentus, Spatangus), ebenso in Stacheln von Acrocladien[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Wenig bestimmt angegeben. Aus Acrocladienstacheln blauer bis blauvioletter Farbstoff. Löslich in säurehaltigem Wasser; daraus fällbar durch Metallsalze [($CuSO_4$), nicht $HgCl_2$], Gerbsäure oder Neutralisation. Zusatz von konz. H_2SO_4 erzeugt kirschrote Farbe. In dieser spektroskopisch 3 Streifen: 1. hinter *D*; 2. bei *E* und 3. vor *F*. Aus *Echinus esculentus*[3]): Durch Extraktion mit saurem Alkohol, Abrauchen, Behandeln des Rückstandes mit Soda und schnelles Aufnehmen mit Benzin. Rückstand amorph. Zusammensetzung: 77,15% C, 5,02% H, 11,08% N. $C_{16}H_{12}N_2O$. Löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Weinsäure. Bei der Spaltung mit konz. Mineralsäuren entsteht Leucin und Ameisensäure.

Hämocyanin — Oxyhämocyanin.

Vgl. S. 221.

Blaues Pigment bei Fischen.

Zusammensetzung: 50,09% C, 6,82% H, 14,85% N, 0,62% S, 27,62% O. Kein Fe und Cu abspaltbar, S vorhanden.

Vorkommen:[4]) U. a. in den blaugefärbten Teilen des Integuments, besonders den Flossen, von Crenilabrus pavo.

Darstellung: Vorbehandlung mit Acetonäther zur Beseitigung gelber Farbstoffe, dann Extrahieren des Rückstandes mit destilliertem Wasser, Fällen der Extrakte mit 15 proz. $(NH_4)_2SO_4$, Sammeln des nach 36 Stunden entstandenen Niederschlages, Lösen in Wasser und Eintrocknen nach ergiebiger Dialyse. Darstellung frischer Lösungen durch Glycerin, das mit Seewasser verdünnt ist.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trocken spröde Lamellen, frisch löslich in Wasser. Längeres Liegen macht unlöslich unter leichter Grünfärbung. Aus der Lösung seiner Natur als Protein entsprechend fällbar: Durch Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$. Durch $MgSO_4$ und NaCl Sättigung nur unvollkommene Fällung. Die Fällungen werden im Kontakt mit Salzlösungen allmählich wasserunlöslich. Vollständige Fällung durch $CaCl_2$. In Kalkwasser grüne Verfärbung. Mit Alkohol grüner, allmählich wasserunlöslicher Niederschlag. Acetonüberschuß fällt aus. In saurer, salzhaltiger Lösung fällbar durch $FeCy_6$. Durch Siedehitze Farbenumschlag in Grün ohne Fällung. Mit HNO_3 vergängliche rotviolette Farbe, durch nachträgliches Kochen gelb, mit NaOH orange. Mit KOH sofort versetzt, hellgrün. Biuretreaktion schön blau, nach Kochen mit Lauge violett. Millons Reagens erzeugt Braunfärbung ohne Fällung. Durch HCl + $KClO_3$ in der Wärme Purpurfärbung, durch kochende HCl Grünfärbung. Durch Neutralisation mit Soda erfolgt Albuminatfällung. Durch länger dauerndes

[1]) Griffiths u. Platt, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **121**, 451 [1895]; Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 877.

[2]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Vorträge **1886**, 130; Vergleichend physiol. Studien **2**, **III**, 62, 88 [1882].

[3]) Griffiths, Physiologie of Invertebrates: Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **131**, 421 [1900].

[4]) v. Zeyneck, Zeitschr. f. physiol. Chemie **34**, 148 [1901]; **36**, 568 [1902].

Kochen mit starker, 20proz. Säure erfolgt erst Entfärbung, dann Indigoblaufärbung. Zuletzt Abscheidung blauschwarzer Flocken. In frischer Glycerinlösung schön blau, daraus blauflockig durch Wasser oder verdünnten Alkohol gefällt. Unempfindlich gegen Licht und O_2-Einfluß; aber an sich unter Grünfärbung vergänglich. Mit Essigsäure grüne Färbung, schneller mit HCl oder H_2SO_4, SO_2, $FeCl_2$. Mit HNO_3 oder HNO_2 hellgelbe Färbung. Mit NH_3 und Na_2CO_3 farblose Niederschläge in blauem Filtrat. Erst größere Mengen Alkali färben grün. H_2O_2 oder Hydrazinhydrat verändern nicht. Sepktrum: Frisch in Glycerin. Breiter Absorptionsstreifen im Rot, gegen Gelb nicht scharf begrenzt. Maximum der Absorption bei $\lambda = 651—632\,\mu\mu$. Spektrum verschwindet mit der Färbung ins Grüne. In grünblauer, essigsaurer Lösung fehlt der Streifen im Rot. Der Farbstoff ist unlöslich in Äther, Chloroform, Amylalkohol; wird als Eiweißkörper durch Pepsinsalzsäure zersetzt. Längeres Erhitzen der Glycerinlösung zersetzt unter Entfärbung über Grün und Gelb; zuletzt unter Niederschlagsbildung.

Grüne Farbstoffe.

Marennin.

Definition und Vorkommen: Bezeichnung für einen in den Kiemen und Labialtentakeln mancher grüner Austern (sog. Huitres de Marennes) vorkommenden Farbstoff. Die Existenz der Färbung ist auf die Imprägnierung der Austern mit dem grünen Diatomeenfarbstoff von[1]) Navicula ostrearia bzw. fusiformis zurückgeführt worden. Wahrscheinlicher ist die Auffassung, daß der Farbstoff ein spezifisches Produkt der Zelltätigkeit aus einem Chromogen ist, das in gleicher Weise den Austern und den Diatomeen zur Verfügung steht[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die chemischen Eigenschaften des Farbstoffes sind nicht bekannt, da eine Isolation bis jetzt nicht gelungen ist. Der Farbstoff ist mit keinem Lösungsmittel ohne Zerstörung extrahierbar. Im wesentlichen liegen anatomische Beobachtungen und Fe-Analysen vor[3])[4])[5]). Nach Lankester soll der Diatomeenfarbstoff kein Metall (Fe, Cu, Chrom) enthalten[3]).

Chlorochromin.

Vorkommen:[6]) Als grüner Farbstoff in den Eiern und Ovarien von Siphonostoma diplochaitos.

Darstellung: Reindarstellung wegen Labilität nicht möglich.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Im frischen und getrockneten Ei verschieden. Die trocknen Eier sind grün. Durch destilliertes Wasser Farbenumschlag derselben in Rotbraun bis Gelbbraun. Wasser färbt sich zuerst gelb, dann von selbst grün. Durch Behandeln mit Chloroform: Gelbe Farbe der Eier, gelbe Farbe der Lösung. Durch Schwefelkohlenstoff: Eier rosagelb, Lösung gelbgrün. Durch Alkohol: Gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz. Spektroskopisch finden sich im Wasserextrakt 2 Streifen in *C* und vor *D*; in Alkohol 1 Streifen bei *F*, desgleichen in Glycerin. Keine besonderen Bänder in Chloroform, Äther. Schwefelkohlenstoff. Vorbehandeln der Eier mit Lösungsmitteln und Wärme verändert diese Verhältnisse. Nach Vorbehandeln mit H_2O, dann Alkoholextrakt grün. 2 Bänder in Blau und Rot. Mit kochendem Wasser: das Wasser wird blaugrün. Mit heißem Alkohol: Lösung grasgrün. 2 Streifen im Blau und im Rot. Mit KOH: Dann dunkelblauer Niederschlag beim Verdünnen, der unlöslich in Chloroform, löslich mit blauer Farbe in Alkohol. Mit KOH: Dann der Alkoholauszug grasgrün, durch Ansäuern blaugrün. Mit Essigsäure: Dann Wasserextrakt gelb. Heißer Wasserextrakt dunkelviolett mit blauer Fluorescenz. Mit Essigsäure: Dann kalter Alkoholauszug rotbraun, heißer Alkoholextrakt grasgrün bis schmutzigviolett. Mit konz. HSO_4: Dann kalter Wasserauszug blau. Nach langer H_2SO_4-Wirkung violett. Durch konz. H_2SO_4: Dann kalter Alkoholauszug kirschrot mit violetter Fluorescenz. Natur und Einheitlichkeit des Farbstoffes unbekannt.

---

[1]) R. Lankester, Quart. Journ. of microscop. Sc. **26**, 71 [1886].
[2]) Carazzi, Green Oysters Nature **52**, 643 [1895]; Mitteil. d. zool. Station Neapel **12**, 381 [1896]: Literatur.
[3]) R. Lankester, Nature **52**, 28 [1895].
[4]) Pelseneer u. De Bruyenne, Arch. de Biol. **14**, 229 [1886].
[5]) Chatin u. Muntz, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **118**, 517; **120**, 884.
[6]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 6 [1882].

Bonellein.

Vorkommen: In der Gephyree *Bonellia viridis*; in feinsten Körnchen im Ektodermepithel und subepidermal verteilt.

Darstellung: Nur in Lösung durch Aufnehmen in Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigäther, schwieriger in Äther, Terpentin, Olivenöl, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in kaltem, nicht ganz unlöslich in kochendem Wasser[1]). Die frische Lösung ist alkalisch. Sie ist im durchfallenden Licht leuchtend grün, im auffallenden blutrot. Ferner löslich in HCl, H_2SO_4, KOH, Alkohol und Äther[2]). Aus salzsaurer Lösung soll durch Wasserverdünnung eine Fällung in hellgrünen Flocken erfolgen, desgleichen durch Fällung mit Bleiacetat aus alkoholischer Lösung. Nach Lankester[3]) ist die frisch bereitete alkalische Alkohollösung chromgrün mit starker Fluorescenz, nach Neutralisation grünblau, durch Zusatz einer Spur Säure erfolgt Farbenumschlag zu leuchtendem Violett mit Fluorescenz. Spektroskopisch finden sich (die exaktesten Messungen, die hier wiedergegeben sind, bei Lankester durch Engelmann)[3]) in neutralisierter alkoholischer Lösung 4 Streifen; desgleichen, aber etwas verschoben, in saurer Lösung. Die alkalische Lösung zeigt 6 Streifen, deren 4 mit denen des neutralen Bonelleins zusammenfallen. Lage der größten Absorptionsintensitäten in neutraler Lösung: 1. $\lambda = 635\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 585\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 520\,\mu\mu$; 4. $\lambda = 490\,\mu\mu$. In saurer alkoholischer Lösung: 1. $\lambda = 613\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 570\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 545\,\mu\mu$; 4. $\lambda = 515\,\mu\mu$; 5. $\lambda = 420\,\mu\mu$. In alkalischer Lösung (NaOH): 1. $\lambda = 635\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 614\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 585\,\mu\mu$; 4. $\lambda = 550\,\mu\mu$; 5. $\lambda = 520\,\mu\mu$; 6. $\lambda = 490\,\mu\mu$.

Biologisches: Der Farbstoff hat keine nachweisbare Identität oder Beziehung zum Chlorophyll[1]) [3]) [4]) [5]) und hat keine ihm ähnliche respiratorische Funktion. Spaltungsversuche in Bonellein und Bonellidin usw. sind obsolet[1]) [6]).

Chaetopterin.

Vorkommen: [3]) [5]) In den Epithelzellen der mittleren Teile des Verdauungstraktus von Chaetopterus variopedatus (Würmer).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in kaltem Alkohol oder Äther. Die Lösungen sind dunkelgrün, ohne ausgesprochen einheitliche Grünfärbung, mit schöner Fluorescenz in Rot. Die frisch bereiteten neutralen Lösungen geben ein 4 bändiges Spektrum[3]): 1. Bei C $\lambda = 655\,\mu\mu$; 2. vor D $\lambda = 600\,\mu\mu$; 3. kurz vor E $\lambda = 535\,\mu\mu$; 4. zwischen b und F $\lambda = 500\,\mu\mu$. Durch Ansäuern einer neutralen alkoholischen Lösung mit Mineralsäuren oder organischen Säuren erfolgt Farbenumschlag in Indigblau[3]). Auf Zusatz größerer Säuremengen wird die blaue Farbe grün[5]). Die blaue Lösung zeigt Fluorescenz. Sie enthält zwei verschiedene Farbstoffe, dementsprechend ein kombiniertes Spektrum beider Körper. Der erste Streifen im Rot liegt bei C. $\lambda = 669-673\,\mu\mu$, größte Dunkelheit bei $\lambda = 653\,\mu\mu$[5]). Die rechte Bandgrenze ist verwaschen. Die übrigen 4 Bänder sind im Vergleich zur neutralen Lösung etwas nach dem violetten Ende des Spektrums hin verschoben und zwar[3]): 1. bei C $\lambda = 650\,\mu\mu$; 2. bei D $\lambda = 597\,\mu\mu$; 3. zwischen D und E $\lambda = 560\,\mu\mu$; 4. bei E $\lambda = 533\,\mu\mu$; 5. bei $\lambda = 500\,\mu\mu$(?). Die Farbstoffe der blauen, schwach sauren Lösung sind voneinander trennbar durch Ausäthern der mit Wasser verdünnten Lösung. Ein grüner Körper geht in Äther. Das Spektrum dieser Lösung zeigt 4 Bänder, ohne das Band rechts von D. Das Zentrum des ersten Bandes bei $\lambda = 661\,\mu\mu$. Der Ätherrückstand ist in Alkohol löslich, mit geringer Fluorescenz. Säurezusatz erzeugt keinen Farbenumschlag mehr zu Blau, vielmehr zu Braun. Die wässerige Lösung nach erfolgter Ätherextraktion ist blau. Durch Abstumpfen der Acidität mit NH_3 erfolgt Abblassen. Äther nimmt aus dieser Lösung einen braungrünen Farbstoff auf, der das Spektrum des neutralen Chaetopterins aufweist. Der Ätherrückstand dieses Extraktes ist tiefgrün, unverändert mit brauner Farbe in neutralem, mit blauer Farbe in saurem Alkohol löslich. Aus der ursprünglichen blauen (d. h. schwach sauren) Lösung von Chaetopterin fällt

---

1) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, II, 76 [1880].
2) (Gottlieb) Schmarda, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **4**, II, 121 [1852].
3) Ray Lankester, Quart. Journ. of microscop. Sc. **40**, 447 [1898].
4) Sorby, Quart. Journ. of microscop. Sc. **15**, 166 [1875].
5) Newbigin, Quart. Journ. of microscop. Sc. **41**, 410 [1899].
6) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, III, 70 [1882]. — Schenk, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **72**, II, 581 [1875].

$CaCO_3$ quantitativ einen tiefgrünen Körper, der in Alkohol löslich ist. Die Spektraleigenschaften dieser Lösung gleichen jenen des neutralen Chaetopterins. Der Streifen I im Rot liegt bei $\lambda = 669—639\ \mu\mu$; größte Dichte bei $\lambda = 654\ \mu\mu$. Die Lösung des Niederschlages mit Marmorpulver in Äther ist grün. Durch Säureunterschichtung erfolgt Bläuung der wässerigen Säureschicht. Die Ätherlösung zeigt dann 2 Bänder: 1. bei C im Rot $\lambda = 661\ \mu\mu$ und 2. bei $\lambda = 641\ \mu\mu$. Die grüne, durch Übersäuern erzeugte Chaetopterinlösung zeigt geringe Fluorescenz und enthält eine Mischung von unverändertem Chaetopterin und einem sauren Derivat (Spaltprodukt?). Die grüne alkoholische Lösung gibt an Äther keinen Farbstoff ab. Nach Abstumpfen der Acidität entzieht Äther einen braungrünen Körper. In der ursprünglichen grünen, stark sauren Lösung erzeugt $CaCO_3$ grüne Fällung; löslich in Alkohol. Diese grüne alkoholische Lösung gibt 4 Bänder. Das erste bei $\lambda = 666—634\ \mu\mu$ im Rot, größte Dichte bei $\lambda = 650\ \mu\mu$. Die 3 anderen Bänder entsprechen denen des neutralen Chaetopterins. Nach der Alkoholextraktion der Marmorfällung hinterbleibt ein in Äther, Alkohol, Säuren und Alkalien unlösliches braunes Produkt. Die Kalkfällung ist löslich in Äther. Durch Ansäuern mit HCl entsteht ein ätherlösliches grünes Produkt (s. oben) mit 2 Bändern bei $\lambda = 661\ \mu\mu$ (Band des unveränderten Chaetopterins) und bei $\lambda = 641\ \mu\mu$ (Band des sauren Spaltproduktes). Verdünnte Alkalien erzeugen in neutraler oder angesäuerter, alkoholischer Lösung von Chaetopterin Farbenumschlag in Grün bis Gelb, zunächst ohne Veränderung des Spektrums. Nach längerem Stehen erfolgt tiefe Grünfärbung mit starker Fluorescenz. Spektrum 5 Bänder: 1. bei $C\ \lambda = 655\ \mu\mu$; 2. $\lambda = 625\ \mu\mu$ [1]); 3. kurz vor $D\ \lambda = 600\ \mu\mu$; 4. kurz hinter $E\ \lambda = 540\ \mu\mu$; 5. zwischen b und $F\ \lambda = 500\ \mu\mu$. Gleichzeitig erfolgt geringe Fällung. Längere Berührung mit NH_3 läßt die Fluorescenz und alle Bänder, mit Ausnahme von 2 Bändern im Rot, verschwinden. Durch Erwärmen mit NH_3, Eindampfen auf dem Wasserbad entsteht ein Ammoniumsalz (identisch mit der geringen Fällung durch NH_3 in der alkoholischen Lösung). Unlöslich in Alkohol, Äther. Neben diesem entsteht ein alkohollöslicher Körper (Spaltprodukt?), von unverändertem Chaetopterin durch Fällung des letzteren mit Bleiacetat zu reinigen. Grüner Körper, löslich in Alkohol, Wasser und verdünntem Alkali, zeigt in alkoholischer Lösung 2 Banden: 1. bei $\lambda = 650\ \mu\mu$; 2. $\lambda = 625\ \mu\mu$. Starke fixe Alkalien zerstören Chaetopterin unter Bildung einer tief gelbbraunen Lösung. Äther entzieht gelbes Pigment, dessen Spektrum durch 1 Band bei $\lambda = 661\ \mu\mu$ ausgezeichnet ist. Metallsalze (Bleiacetat, Kupferacetat) fällen aus alkoholischer Chaetopterinlösung Niederschläge, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. Zusatz von Säuren regeneriert einen Teil des Chaetopterins, ein Teil geht in das saure Derivat über. Die Identität des Chaetopterins mit dem sog. Enterochlorophyll [2]) ist unbewiesen und unwahrscheinlich [1]) [2]).

Thalassemin.

Vorkommen: Bei Thalassemaarten [1]) [3]) (Klasse der Echiuroiden), Würmer.

Darstellung: Durch Extraktion der Tiere mit Wasser oder Formalin. Alkohol entzieht dem Tier kein Pigment.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Lösung in Formalin. Tiefgrün, ohne jede Fluorescenz. Keine Farbänderung durch Erhitzen. Der Rückstand einer Formalinlösung ist leicht löslich in Formalin, Wasser und Alkohol [1]), unlöslich in Äther. Alkohol fällt den Farbstoff aus Formalinlösung. Mineralsäuren erzeugen keinen Farbenumschlag. Erhitzen mit HNO_3 führt unter Zerstörung zu gelber Lösung. Alkalien (KOH, NaOH, NH_3) fällen grünen Niederschlag, leicht löslich in Wasser oder Alkohol, unlöslich in Alkaliüberschuß. Der Trockenrückstand der alkoholischen Lösung ist gelblich. Konz. HNO_3 zerstört unter Oxydation zu einem grünen Körper. H_2S greift Thalassemin nicht an. Die Formalinlösung des Farbstoffes absorbiert das Licht im Rot bis zu $\lambda = 725\ \mu\mu$, im Violett bis zu $\lambda = 428\ \mu\mu$ bei geringer Dichte und zeigt einen Absorptionsstreifen um $\lambda = 617\ \mu\mu$ bzw. von $\lambda = 630—602\ \mu\mu$.

Phyllodocin.

Vorkommen: [4]) In Phyllodoce viridis (Klasse der Anneliden).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in Alkohol mit grüner, in Chloroform mit rotbrauner, mit Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe. HNO_3 zur alkoholischen

[1]) Newbigin, Quart. Journ. of microscop. Sc. **41**, 410 [1899].
[2]) MacMunn, Proc. Roy. Soc. **64**, 438 [1899]; Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 573 [1890].
[3]) Herdmann, Quart. Journ. of microscop. Sc. **40**, 377 [1898].
[4]) MacMunn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 70 [1889].

Lösung färbt grünbraun. Die Lösung absorbiert das violette Ende des Spektrums. Viel HNO_3 färbt grün. Viel HCl färbt tief braungelb unter Trübung. Mit NH_3 und NaOH entsteht tiefrote bis rotbraune Lösung. Die Lösung zeigt Absorption im Violett und ein unscharf begrenztes Band im Anfang von Grün. Die alkalische Lösung wird mit HCl tiefgelb. Der Rückstand eines Weingeistextraktes ist eine amorphe, tiefbraune Masse, nur z. T. gelbbraun in Alkohol löslich. In der Lösung Absorption im violetten Ende und unscharfes Band im Grün. Äther löst den alkoholunlöslichen Anteil mit bräunlicher Farbe. Spektrum gleich dem der alkoholischen Fraktion. Die gleichen Befunde gelten für Chloroform- und Schwefelkohlenstofflösung des Trockenrückstandes, desgleichen für Lösungen in Wasser, abs. Alkohol und Benzin.

Pontobdella Grün.[1]

Vorkommen:[2] Im Integument des Rüsselwurms Pondobdella (Klasse der Anneliden).

Darstellung: Durch Extrahieren mit abs. Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Lösung: Blaugrüne Farbe. Trockenrückstand grün, ohne Fluorescenz. Löslich in Alkohol. Durch HCl Farbenumschlag in tieferes Blau, ohne Rotnuance. Durch HCl-Überschuß Trübung. Konz. HNO_3, H_2SO_4, Jodjodkalium zerstören unter Entfärbung. Spektrum der Alkohol- oder Ätherlösung dem des Chlorophylls ähnlich, aber doch verschieden. Absorption im Rot und Violett von *F* an. 3 Streifen. 1. Sehr dunkel bei *C*, 2. schwächer bei *D*, 3. breit nach beiden Seiten hinausragend bei *F*.

Äolsomin.

Zusammensetzung: Empirische Formel angeblich $C_{420}H_{630}N_{103}FeS_2O_{152}$ (??).

Vorkommen:[3] Im Blut von Aeolosoma tenebrarum (angeblich mit respiratorischen Eigenschaften).

Darstellung: Durch Aufnehmen in verdünnte Säuren, Abrauchen und Wiederholen der Prozedur. Rückstand amorph.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grünes, amorphes Pulver. Grün löslich in Säuren. Durch Alkalizusatz Farbenumschlag in Purpur, durch Ansäuern wieder grün. Löslich in Terpentinöl. Giebt kein charakteristisches Spektrum.

Grüne Pigmente bei Crustaceen, Arthropoden.[4]

In Ideotea viridis[5] (Isopode Crustacee). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzin. In zahlreichen grüngefärbten Insekten und Raupen. Von zahlreichen Autoren als „tierisches" Chlorophyll angesprochen, von anderen als Pigmente eigener Art angesehen[6] [7] [8]. Die chemischen Eigenschaften der Farbstoffe sind wenig studiert. Sie sind meist nur spektralanalytisch auf ihre Verwandtschaft oder Identität mit Chlorophyll untersucht[4]. Für das Pigment von Lokusta viridissima und andere grüne Heuschrecken ist die Identität mit Chlorophyll widerlegt. Gewisse grüne Farbstoffe der Vanessenraupen sollen mit ihm nicht identisch, wohl aber genetisch verwandt sein. Unter der Voraussetzung, daß pflanzliches und tierisches Chlorophyll identische Körper sind, ist letzteres bei Protozoen, Canthariden, Syphonophoren, Lepidopterenlarven, Phyllien u. a. sicher gefunden. Hier seien nur die Körper angeführt, die sich als Eigenfarbstoffe erweisen oder wahrscheinlich machen lassen. Vgl. hierzu bei v. Fürth[4] und im Kapitel „Chlorophyll".

Grünes Pigment von grüngefärbten Heuschrecken (Lokusta, Orphania, Mantis u. a. Arten).[8]

Darstellung: Durch Extrahieren im Kontakt mit Äther.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Farbstoff ist chemisch nicht genauer untersucht. Seine Verschiedenheit von Pflanzenchlorophyll ist durch einige qualitative Reak-

---

1) Mac Munn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 70 [1889].
2) Newbigin, Quart. Journ. of microscop. Sc. **41**, 410 [1899].
3) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 448 [1898].
4) v. Fürth, Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. 1903. S. 493, 523—525.
5) Ray Lankaster, Quart. Journ. of microscop. Sc. **40**, 451 [1898].
6) Podiapolski, Zool. Anzeiger **31**, 11/12 [1907].
7) Villard, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **55**, 1580 [1903].
8) Przibram, Festschrift für A. Lieben. Leipzig 1906. S. 176.

tionen gekennzeichnet. Die grüngefärbten Lösungen sind im Dunkeln und bei mäßiger Temperatur lange haltbar. Im Licht bleichen sie über Gelbgrün und Gelb. Durch Erwärmen mit der gleichen Menge alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad: Trübung und Farbenumschlag zu Weingelb. Nach Versetzen des Trockenrückstandes einer alkoholischen kalihaltigen Lösung mit heißem alkoholischen Kali: gelber Belag. Zutropfen von konz. H_2SO_4: Trübung und Farbenumschlag zu Rotbraun beim Stehen. Chlorophyll wird unter gleichen Bedingungen tief blaugrün, nach dem Stehen regeneriert sich der gelbgrüne Farbenton. Zugabe von konz. rauchender HNO_3: Klare, fast farblose, opalisierende Lösung. Beim Stehen erfolgt weißlichgrüne Abscheidung. Spektroskopisch gleicht der Farbstoff von Lokusta dem Pflanzenchlorophyll [1]).

Chlorophyllähnliche Farbstoffe bei Spongien. [2])

Definition: Grüne bis grüngelbe Farbstoffe, die auf Grund ihres Spektralverhaltens mehr oder weniger willkürlich dem Chlorophyll zugezählt werden (?).

Vorkommen: Bei britischen Schwämmen (Halichondria panicea, H. caruncula, H. rosea, H. Bucklandi, H. incrustanz, H. seriata, Grantia seriata, H. sanguinea, Leuconia Gossei, Pachymatisma Johnstonia). Chlorophyllähnliche Pigmente sollen vorkommen bei Hircinia variabilis, Aplysina aerophoba, Tedania muggiana, Reniera aquaeductus, Suberites flavus, Tethya lyncureum, Clathria coralloides.

Physikalische und chemische Eigenschaften nach Extraktion mit abs. Alkohol: Die Lösungen sind grün mit roter Fluorescenz. Aus der Lösung läßt sich nach Wasserverdünnung mit Schwefelkohlenstoff ein gelber Farbstoff extrahieren. In frischer alkoholischer Lösung sind 4 Bänder sichtbar: 1. λ = 688,5—6,44 $\mu\mu$, größte Dunkelheit bei λ = 681,5—656 $\mu\mu$; 2. bei λ = 619—597 $\mu\mu$; 3. λ = 542—529 $\mu\mu$; 4. λ = 492—471 $\mu\mu$. Der Rückstand einer frischen Alkoholextraktion gibt an Weingeist einen gelbgrünen Körper ab (ungelöst bleibt ein Lipochrom), das nach Ansäuern seiner Lösung unter Grünfärbung und Verlust der Fluorescenz ein 4-Bänderspektrum zeigt: 1. λ = 671—641 $\mu\mu$; 2. λ = 612,5—591 $\mu\mu$; 3. λ = 577 bis 555 $\mu\mu$; 4. λ = 542—523 $\mu\mu$ (Chlorophyll?). Die Spektren der übrigen Spongienextrakte zeigen die vermeintlichen Chlorophyllbänder des Spektrums mehr oder weniger ausgesprochen, meist ist der Streifen im Rot sehr deutlich bei *C*, auch der Streifen vor *D* und hinter *D*, andere hinwieder fehlen. Es kann eine sichere Identifikation mit Chlorophyll heute nicht anerkannt werden.

Chlorophyllähnliche Farbstoffe bei Actinien.

Definition: [3]) Gelbe bis gelbgrüne Farbstoffe, die in ihrem Spektralverhalten dem Chlorophyll gleichen, sich durch ihr Verhalten gegen Alkalien von dem sog. „Enterochlorophyll" von Mac Munn (s. dieses) unterscheiden. Die Farbstoffe sind sicher Umwandlungsprodukte des mit der Nahrung etwa aufgenommenen oder parasitär den Tieren anhaftenden Algenchlorophylls. Der Farbstoff findet sich überall, wo die stärkehaltigen, cellulosebegrenzten „gelben Zellen" [4]) vorhanden sind. Er ist identisch mit dem sog. **Chlorofucin** [5]) von Fucus serratus.

Vorkommen: [3]) In den Tentakeln von Bunodes balli, Sargatia bellis und Anthea cereus [6]).

Darstellung: Durch Herstellung von Extrakten mit neutralem oder alkalischem Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Aus den Tentakeln oder dem Ektoderm. Spektrales Verhalten der Lösung: Lösung in abs. Alkohol orangefarbig mit roter Fluorescenz, zeigt 4 Bänder: 1. vor *C* bei λ = 675—657 $\mu\mu$; 2. hinter *C* λ = 642—629 $\mu\mu$; 3. in *D* bei λ = 595 bis 579 $\mu\mu$; 4. Endabsorption von λ = 543 $\mu\mu$ ab. Nach Ansäuern mit HNO_3: 1. Dunkles Band bis *C* mit Aufhellung in *B* bei λ = 675—647 $\mu\mu$, der dunkelste Teil von λ = 675—665 $\mu\mu$; 2. vor *D* bei λ = 623—596,5 $\mu\mu$; 3. schwaches Band hinter *D*. Durch Zusatz von KOH vollständige Änderung der Farbe in Grün und Änderung des Spektrums. 3 Bänder: 1. hinter *C* bei λ = 649—627 $\mu\mu$; 2. in *D* bei λ = 609—585 $\mu\mu$; 3. in dünner Schicht bei λ = 492—475 $\mu\mu$,

---

1) Podiapolski, Zool. Anzeiger **31**, 362 [1907].
2) Mac Munn, Journ. of Physiol. **9**, 1 [1898].
3) Mac Munn, Philosophical Transactions **176**, 641 [1885]; Proc. Roy. Soc. **38**, 85 [1884].
4) O. u. R. Hertwig, Jenaische Zeitschr. f. Naturwissensch. **13**, 495 [1879].
5) Sorby, Proc. Roy. Soc. **21**, 454 [1873].
6) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, V, 38 [1881]; **2**, III, 72 [1882].

Mitte zwischen *D* und *E*; 4. von *E* bis *b*. Das gleiche Spektrum in Extrakten der Gewebe mit alkalischem Alkohol. Ähnliche spektrale Absorptionsbänder in Extrakten der Tentakel von Sagartia bellis. Im gelben, frischen Alkoholextrakt in dünner Schicht 5 Bänder: 1. vor *B* bei $\lambda = 675—660\ \mu\mu$; 2. hinter *C* $\lambda = 642—629\ \mu\mu$; 3. in *D* $\lambda = 593—577\ \mu\mu$; 4. bei $\lambda = 505$ bis $481\ \mu\mu$; 5. bei $\lambda = 458{,}5—445\ \mu\mu$. Durch HNO_3-Verschiebung der Banden nach rechts, so daß 1. bei $\lambda = 669—649\ \mu\mu$ und 2. bei $\lambda = 613—593\ \mu\mu$. Starke Veränderung durch fixes Alkali: 1. Schatten im Rot bis zu $\lambda = 636\ \mu\mu$; 2. breites dunkles Band vor *D*, bei $\lambda = 613$ bis $589\ \mu\mu$; 3. zwischen *D* und *E* bei $\lambda = 574—553\ \mu\mu$; 4. Schatten von $\lambda = 532—513\ \mu\mu$, Endabsorption von $\lambda = 496{,}5\ \mu\mu$ ab. Ganz ähnliches Spektrum in Anthenextrakten.

Farbstoffe (vielleicht) der Gruppe des Hämatins zugehörig.

Echinochrom.

Angebliche Formel: $C_{102}H_{99}N_{12}FeS_2O_{12}$ (?)[1]).

Definition: Ein Farbstoff, der offenbar in 2 Oxydationsstufen vorkommt[2]), dem Hämatin angeblich nahesteht[1]) und respiratorische Funktion haben soll[1]).

Vorkommen:[3]) Als gelber Farbstoff in den Zellen der Periviseeralflüssigkeit[3]) von Echinoiden (Echinus sphaera, E. esculentus (?), Strongylocentrotus lividus, Sphaera, Amphidotus cordatus[1])[2])[4]).

Darstellung: Aus der schwach rötlich gefärbten Visceralflüssigkeit fällt durch Spontangerinnung eine Flocke aus, welche die orange bis brillant rotgefärbten Blutelemente niederreißt. Der Farbstoff kann dem frischen Blut oder der getrockneten Gerinnungsflocke mit abs. Alkohol entzogen werden. Das Serum des frischen Koagulates ist gelb, wird aber im Kontakt mit ihm nach geraumer Zeit violettrot.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[2]) Frisches Pigment zeigt kein scharfes Absorptionsband. Mit fixen Alkalien erfolgt Farbenumschlag in Dunkelpurpur. Frisches Pigment dunkelt an der Luft. Löslich in abs. Alkohol, Chloroform, Benzin oder Schwefelkohlenstoff. Rückstände davon amorph. Spektralbild der frischen alkoholischen Lösung aus frischem Blut in abs. Alkohol: Rote Farbe. 3 Absorptionsbänder. 1. $\lambda = 557—545{,}5\ \mu\mu$; 2. $\lambda = 524{,}5—501\ \mu\mu$; 3. $\lambda = 494{,}5—475\ \mu\mu$. Durch Reduktion mit Ammoniumsulfid treten 2 neue Bänder auf bei $\lambda = 541—532\ \mu\mu$ und $\lambda = 494{,}5—475\ \mu\mu$. Durch Alkali erfolgt Farbenumschlag in Gelb; 2 Absorptionsbänder, und zwar bei $\lambda = 533—509\ \mu\mu$ und bei $\lambda = 494$ bis $477\ \mu\mu$. Durch Neutralisieren der alkalischen Lösung: Rotfärbung und Wiederkehr der früheren Bänder. Durch Essigsäure zur alkoholischen Lösung: Rotgelbe Farbe und geringe Verschiebung der 3 Bänder. Durch HCl desgleichen. Die ersten beiden Bänder bei $\lambda = 545—529\ \mu\mu$ und $\lambda = 511{,}5—488\ \mu\mu$. Durch Zinnchlorür zur alkoholischen Lösung: 2 Bänder, und zwar $\lambda = 535—511{,}5\ \mu\mu$ und $\lambda = 496{,}5—477\ \mu\mu$. Durch Natriumhyposulfit: Gelbverfärbung; Bänder wie bei neutraler Lösung, aber abgeschwächt. Durch warmes Verdampfen der alkoholischen Lösung: Rotbrauner Rückstand, nur zum Teil rot in Chloroform löslich. Rückstand rotviolett, in Alkohol löslich. Rückstand dieser Chloroformextraktion mit rötlicher Farbe in Äther löslich (erinnert an Histohämatine) mit 3 Streifen: 1. $\lambda = 554—547\ \mu\mu$; 2. $\lambda = 540$ bis 535 (?) $\mu\mu$; 3. $\lambda = 516—484{,}5\ \mu\mu$. Der Körper ist von dem primitiven, in Alkohol gelösten Pigment verschieden. Also erfolgt Veränderung durch warmes Eindampfen des genuinen Pigmentes in Alkohol. Andere Werte gelten für die Lösungen des einmal getrockneten Pigmentes in Wasser: Keine scharfen Bänder. Nach Zusatz von Zinnchlorür: die 3 Bänder des frischen Pigmentes. Dieselben bleiben nach Ansäuern bestehen bei $\lambda = 537—513\ \mu\mu$; $\lambda = 505—484{,}5\ \mu\mu$. In Äther: Violette Farbe nach Zusatz von $ZnCl_2$. 2 Bänder bei $\lambda = 533{,}5$ bis $520\ \mu\mu$ und $\lambda = 496{,}5—477\ \mu\mu$. Durch H_2O_2 zur Ätherlösung: keine Veränderung. In Chloroform: rotgelb bis violett. Nach Zusatz von $ZnCl_2$: 2 Bänder bei $\lambda = 540—516\ \mu\mu$ und $\lambda = 505—484{,}5\ \mu\mu$. In Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzin: violettrot mit 3 Bändern: 1. $\lambda = 566—554{,}5\ \mu\mu$; 2. $\lambda = 537—515\ \mu\mu$; 3. $\lambda = 484{,}5\ \mu\mu$. Durch $ZnCl_2$ zur Lösung: 2 Bänder bei $\lambda = 538—516\ \mu\mu$ und $\lambda = 505—485{,}5\ \mu\mu$. In Glycerin für frisches Echinochrom: tiefrot. 2 Bänder und zwar: das erste scharf bei $\lambda = 560—545\ \mu\mu$, nach Zusatz von

[1]) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 419 [1892].
[2]) MacMunn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **25**, 469 [1885].
[3]) Zoologisches bei Geddes, Proc. Roy. Soc. **202** [1880].
[4]) MacMunn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **30**, 70 [1892].

Alkali rötlichgelb mit 2 Bändern bei $\lambda = 541{,}5-516\,\mu\mu$ und $\lambda = 503-484{,}5\,\mu\mu$. Die Bänder verschwinden durch Ansäuern, kehren mit Neutralität wieder. Durch NH_3 zur Glycerinlösung: Umschlag in Orangegelb mit 2 Bändern bei $\lambda = 537-516\,\mu\mu$ und $\lambda = 501-482\,\mu\mu$. Hierzu $ZnCl_2$: rötlichgelbe Farbe mit 2 Bändern: $\lambda = 540-513\,\mu\mu$ und $\lambda = 503-481\,\mu\mu$. Durch HCl keine Änderung der Spektralbilder.

Allgemeine Löslichkeit: Löslich zum Teil in Wasser und Alkohol, löslich in Glycerin, Äther, Chloroform, Benzin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Durch Spaltung mit Säuren will Griffiths[1]) Hämatoporphyrin und Hämochromogen gewonnen haben (?).

Hämerythrin.

Zusammensetzung angeblich $C_{427}H_{761}N_{135}FeS_2O_{153}$ (?).

Definition: Roter Farbstoff, vermeintlich von respiratorischer Funktion[2]) [3]), angeblich aber ohne sicheren Beweis in Analogie zu Hämoglobin gebracht[2]) [3]).

Vorkommen: In der perienterischen Flüssigkeit, und zwar in den gefärbten Zellelementen einiger Würmer [Sipunculus nudus[2]) [4]) [5]), Sipunculus tesselatus, Sipunculus Gouldii u. a., Phaseolosoma, Phymosoma und Magelona[6]) [7])].

Darstellung: Nach Cuénot[8]) [9]): Die Coelomflüssigkeit weiblicher Exemplare von Sipunculus nudus wird sedimentiert, nach dem Absitzen der Eier sofort abpipettiert, zentrifugiert und das Serum vorsichtig abgehoben. Man löst die braune Schicht der Blutkörperchen in möglichst wenig destilliertem Wasser und entfernt den ungelösten Rest der Formelemente durch wiederholtes Zentrifugieren der Lösung. Die intensiv rotbraun gefärbte Lösung liefert beim Verdunsten im Vakuum oder im Trockenschrank bei 35—40° C relativ reines Hämerythrin.

Krystalle ließen sich bisher nicht gewinnen.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[7]) Die Lösung ist rot gefärbt und klar. Durch Verdunsten im Vakuum bei 40° bleibt ein roter amorpher Rückstand mit 1,44% Fe. Das Eisen ist relativ locker gebunden und wird bereits bei 35—40°, zum Teil in ionisierter Form, abgespalten. Der Farbstoff wird aus wässeriger Lösung entsprechend seiner Proteidnatur durch $(NH_4)_2 \cdot SO_4$ usw. ausgesalzen. Aus sehr verdünnter Lösung erzeugt Zinksulfat keine Fällung. Im Blut wird der rote Farbstoff durch H_2S zersetzt. O_2-Durchlüftung regeneriert nicht. Ebenso ist HCl zerstörend wirksam. CO_2 entfärbt durch Reduktion. O_2 regeneriert die Farbe. Aus der Farbstoffkomponente sind keine Häminkrystalle darstellbar[3]). Im Blut soll der Körper, wie die respiratorischen Globuline von Griffiths, in einem oxydierten und nichtoxydierten bzw. reduzierten Zustand [= Hämerythrin und Hämerythrinogen[2]) [4]) [5])] vorkommen. Die gefärbte Lösung des Blutes wird durch Stehen (Sauerstoffzehrung) sowie beim Durchleiten indifferenter Gase farblos, durch Sauerstoffzufuhr wieder gerötet. Ebenso entfärben durch Reduktion Ferricyankali bzw. Schwefelammon. HCN und KCN entfärben nicht. Es existiert kein Cyanhämerythrin. Der Farbstoff wirkt katalytisch zersetzend auf H_2O_2.

Chlorocruorin und Oxychlorocruorin.[10])

Zusammensetzung:[11]) 54,23% C, 6,82% H, 16,16% N, 0,45% Fe, 0,78% S. Hypothetische Elementarformel: $C_{560}H_{845}FeS_3O_{167}N_{143}$ (?).

Definition: Grüner Farbstoff, angeblich[10]) [12]) biologisch als respiratorischer Farbstoff, wie Hämocyanin, Hämoglobin usw., fungierend.

---

[1]) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 419 [1892].
[2]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, I, 87 [1882].
[3]) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 669 [1892].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, III, 79 [1880].
[5]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, V, 49 [1880].
[6]) Benham, Quart. Journ. of microscop. Sc. **39**, 1 [1896].
[7]) Kobert, Archiv f. d. ges. Physiol. **98** [1903].
[8]) Cuenot, Station zool. d'Arcachon. Trav. de Labor. Paris. 1900—1902. S. 112.
[9]) Andrews, John Hopkins University Circular **9**, 65 [1890].
[10]) Ray Lankester, Journ. of Anat. and Physiol. **3**, 119 [1870]; **2**, 184 [1867].
[11]) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 1277 [1892].
[12]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, I, 87, 138 [1882].

Vorkommen:[1–6]) Im Blut mancher Chaetopoden (Klasse der Anneliden): Sabella ventilabrum, Sabella bombyx, Siphonostoma und Serpula, in Hämolymphe von Spirographis Spallanzani[4]), Siphonostoma diplochaitos[4]).

Darstellung:[2]) In reiner Form sicher nicht gelungen. Durch Fällen des Blutes mit Alkohol, Lösen der Fällung in verdünnter $MgSO_4$-Lösung. Erneutes Fällen mit $MgSO_4$ durch Sättigung, Waschen der gesammelten Fällung mit gesättigter $MgSO_4$-Lösung. Zuletzt Lösen in Wasser, Erhitzen auf 56° und Fällen des Filtrates nach der Entfernung der koagulabeln Substanzen mit Alkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften im Blut: Verleiht dem Blut bei Anwesenheit von O_2 eine grüne Farbe, die durch Reduktionsmittel, wie KCN oder $(NH_4)_2S$, farblos wird[1]). Wiederkehr der Färbung durch Schütteln mit Luft = Rückbildung von genuinem Oxychlorocruorin aus Chlorocruorin. Spektroskopisches Verhalten des Blutes[3]): Dunkles Band vor *D*, schwächeres Band zwischen *D* und *E*. Der Farbstoff ist in Wasser bei der Verdünnung des Blutes löslich, grün im durchfallenden, rötlich im auffallenden Licht. Die beiden Bänder liegen bei $\lambda = 618—593\,\mu\mu$ und $\lambda = 576—554{,}5\,\mu\mu$. Nach Zusatz von Ammonsulfid (Reduktion) nur ein Band: $\lambda = 625—596{,}5\,\mu\mu$. Das zweite Band ist ganz verwischt. Nach Zusatz von NaOH zu der reduzierten Lösung ein breites, dunkles Band in *D* von $\lambda = 595—576\,\mu\mu$ (erinnert an alkalisches Hämatin?). Frische Lösung + Alkali läßt die Bänder verschwinden; nachträglicher Zusatz von $(NH_4)_2S$ ruft das Band bei *D* hervor. Bisweilen liegt auch das zweite Band des reduzierten Oxychlorocruorins bei $\lambda = 623—593\,\mu\mu$. Durch Alkohol + Ätzkali entsteht im Blut und in wässerigen Lösungen des Farbstoffes gelbliche Lösung ohne besonderes Spektrum. Zusatz von Ammonsulfid ruft den Streifen bei *D* hervor. Durch Behandeln von Blut mit Essigsäure: Verschwinden der Bänder und Farbenumschlag in bräunliche Farbe. Durch verdünnte H_2SO_4 zu Chlorocruorin: grünliche Farbe, ohne scharfes Band. Durch H_2SO_4 zu wässeriger Lösung: Braunfärbung; hierzu Alkohol: ein Absorptionsband im Grün. Durch Chloroform: Zersetzung ohne Farbenbildung. Durch Spaltung des Chlorocruorins mit Säuren oder Alkalien entstehen Eiweiß (Albuminate), Fettsäuren und Hämatin[2]). Teichmannsche Häminkrystalle ließen sich nicht darstellen[4]). Die Beziehung zu der Gruppe der Hämatine resp. Hämochromogene soll dadurch erwiesen sein (?), daß durch Reduktion des Blutes, entgegen Mac Munn[3]), mit warmer Cyankalilösung die Bänder des Chlorocruorins verschwinden und durch weiteren Zusatz von Schwefelammon an Stelle des Einzelbandes bei *D* zwei neue Bänder auftreten. Das Spektrum dieses hypothetischen reduzierten Chlorocruorins soll mit dem des reduzierten Hämatins übereinstimmen. — Eigenschaften des isolierten Chlorocruorins[2]), nach Griffiths in Lösung gebracht: 2 Streifen bei $\lambda = 618—593\,\mu\mu$ zwischen *C* und *D* und $\lambda = 576—554{,}5\,\mu\mu$ zwischen *D* und *E*. Nach Reduktion 1 Streifen; unscharf zwischen *C* und *D*.

Anhang:[3]) Dem Chlorocruorin nahestehende Farbstoffe im Blut von Serpula contortuplicata.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[3]) Das Blut gibt den Streifen des Chlorocruorins vor *D*, seltener die 2 nach *D*: 1. $\lambda = 620{,}5—593\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 583{,}5—572\,\mu\mu$; 3. unsicher, ungefähr bei $\lambda = 551—532\,\mu\mu$. In alkoholischer Lösung nur ein Band bei $\lambda = 501$ bis $477\,\mu\mu$. Durch Zusatz von Ammonsulfid bleibt nur das Band vor *D*, etwas nach dem violetten Ende hin verschoben. Manche Serpulaarten geben gelbe Lösungen mit folgenden Bändern: 1. $\lambda = 618—593\,\mu\mu$ (wie bei Oxychlorocruorin); 2. $\lambda = 582—570{,}5\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 551$ bis $529{,}5\,\mu\mu$. Durch Reduktion zeigt die grüngefärbte Lösung kein Band hinter *D*, ein sehr schwaches vor *D*. Soda-alkoholische Lösungen sind gelb, geben keine scharfen Bänder, geben aber nach Reduktion mit $(NH_4)_2S$ das Spektrum des Hämochromogens. Manche Serpulaarten haben wieder braunes Blut. Die wässerige Blutlösung zeigt 3 Bänder: 1. $\lambda = 620—595\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 583{,}5—570{,}5\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 551—532\,\mu\mu$. Durch Reduktion mit $(NH_4)_2S$: das Band vor *D* bei $\lambda = 620{,}5—598\,\mu\mu$ und ein zweites Band hinter *D*. Hierzu Alkali und stehen lassen: 2 Bänder bei $\lambda = 623—607\,\mu\mu$ und $\lambda = 596{,}5—579\,\mu\mu$. Offenbar ist dieser chlorocruorinähnliche Körper dem Hämatin näher verwandt als das Chlorocruorin selbst.

---

[1]) Ray Lankester, Journ. of Anat. and Physiol. **3**, 119 [1870].
[2]) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **114**, 1277 [1892].
[3]) MacMunn, Quart. Journ. of microscop. Sc. **25**, 469 [1885].
[4]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, I, 87 138 [1882].
[5]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **1**, III, 79 [1882].
[6]) Ray Lankaster, Journ. of Anat. and Physiol. **2**, 184 [1867].

Actinohämatin.

Vorkommen:[1]) Bei verschiedenen gefärbten Actinienarten. Nicht regelmäßig bei jeder oder bei der gleichen Spezies anzutreffen (bei Actinia mesembryanthemum, Bunodes crassicornis, Sagartia dianthus, Sag. viduata, Sag. troglodytes im Ektoderm und Endoderm).

Darstellung und physikalische und chemische Eigenschaften: Die Darstellung des reinen Hämatins ist nicht gelungen, da es in den organischen und üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch Extrahieren des Tieres mit kaltem oder warmem alkalihaltigen Spiritus rektifiziert werden rote Lösungen gewonnen, die das Spektrum des alkalischen Hämatins zeigen. 1 Streifen vor D bei $\lambda = 625$—$589\,\mu\mu$. Durch Behandeln mit Schwefelammonium entstehen die Streifen des Hämochromogens: 1. zwischen D und E bei $\lambda = 564{,}5$—$553\,\mu\mu$; 2. in E bei $\lambda = 537$ bis $521{,}5\,\mu\mu$. Durch direkte Extraktion der Gewebe mit H_2SO_4 entstehen rote Lösungen mit den Bändern des Hämatoporphyrins.

Histohämatine (Gewebshämatin).[1])[2])

Definition: Roter bis braunroter Farbstoff, der angeblich ein charakteristisches Spektrum liefert. Er steht durch seine Spaltprodukte zu dem Hämatin in verwandtschaftlicher Beziehung. Durch Extraktion mit Alkohol oder Kalilauge entsteht eine Lösung mit dem Spektrum des alkalischen Hämatins, das durch Reduktionsmittel in jenes des Hämochromogens und nach Spaltung mit konz. Schwefelsäure in das des Hämatoporphyrins übergeht. Histohämatine sind von dem Bluthämoglobin zu unterscheiden.

Vorkommen.[3]) Bei Echinodermen: Im Integument von Uraster rubens. Bei Spongien[4]): Halichondria panicea, H. incrustans, H. albescens, H. rosea, Leuconia gossei, Halina Bucklandi und Hymeniacidon albescens. Bei Coelenteraten: Actinia mesembryanthemum, Bunodes crassicornis, Sagartiaarten. Bei Mollusken: Pharynxmuskeln von Littornia, Fußmuskeln von Purpura capillus, Patella vulgata, Mantel von Mytilus edulis, Ostroea edulis, Fuß von Unio und Anodonta, Helix pomatia usw. Bei Arthropoden: Homarus-, Cancer-, Carcinus-, Astacus-, Pagurus-, Staphylinusarten. Bei Vermes: In allen Organen bei Lumbricus und Hirudo. Bei Vertebraten: In Darmwand, Leber, Niere und anderen Organen von Fischen. Bei Amphibien: In der Darmwand, Leber, Milz von Bufo-, Hyla-, Salamandra-, Siredonarten. Bei Reptilien: Ebendaselbst von Tripodonotus natrix, Trionyx, Emys-, Lacerta- und Scineusarten. Ebendaselbst in Milz, Pankreas, Leber, Niere von Vögeln (Columba, Nictea). Ebenso in den blutfrei gewaschenen Organen (Leber, Niere, Milz, Darmwand) von Meerschweinchen, Ratte, Kaninchen, Hund, Ochse, Schaf, Katze, Mensch. In zahlreichen Tierspezies finden sich Histohämatine in Gemeinschaft mit Hämoglobin oder Hämochromogen.

Darstellung und Nachweis: In der überwiegenden Zahl der untersuchten Objekte ist die Anwesenheit eines Histohämatins nur durch direkte spektroskopische Untersuchung der (ev. blutfrei gewaschenen) Organe, in dünner Schicht vor das Spektroskop gebracht, spektroskopisch festgestellt. Eine Reindarstellung ist nicht mit Sicherheit gelungen. Lipochromlösungsmittel, heißes und kaltes Wasser, verdünnte Säuren oder Alkalien nehmen den Farbstoff nicht auf. Eine Extraktion eines Histohämatins[5]) aus blutfrei gewaschener Katzenniere bzw. Kaninchenleber gelingt höchstens durch langen Kontakt der zerpreßten Gewebsteile mit Äther. Zuerst gehen Hämoglobinanteile in Lösung, später wird das Gewebshämatin mit blaßgelber Farbe gelöst, das in seinem Spektrum wenigstens den Hauptstreifen des Histohämatinspektrums aufweisen soll.

Kritik: Die Methoden der Untersuchung sind nicht ausreichend, um auf Grund der alleinigen spektroskopischen Untersuchung die Individualität oder Klassenzugehörigkeit dieses Gewebefarbstoffs in sonst bluthaltigen Organen mit Bestimmtheit zu beweisen.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[3])[4])[5]) Generell finden sich drei recht charakteristische Streifen: 1. Band kurz vor D von mäßiger Dichte; 2. Band zwischen D und E kurz vor der Mitte von D bis E; 3. Band konstant und am dunkelsten kurz hinter der Mitte D bis E;

---

[1]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **13**, 143 [1873].
[2]) MacMunn, Philosophical Transactions **176**, 641 [1885].
[3]) MacMunn, Philosophical Transactions **177**, 267 [1886].
[4]) MacMunn, Philosophical Transactions **176**, 641 [1885]; Proc. Roy. Soc. **38**, 85 [1887].
[5]) MacMunn, Journ. of Physiol. **8**, 61 [1887].

4. Band nicht regelmäßig und von unbestimmter Breite bei E bis b; bisweilen übergehend, bisweilen durch hellen Abstand getrennt, in einen breiteren Schatten, der von $^1/_3$ hinter b bis F reicht. Der 4. Streifen fehlt oft ganz. Für Katzendarmwand: 1. Band vor D von $\lambda = 613$ bis 593 $\mu\mu$; 2. Band von $\lambda = 569$—563 $\mu\mu$; 3. Band von $\lambda = 556$—551 $\mu\mu$ oder für Katzenpankreas: 1. von $\lambda = 613$—596,5 $\mu\mu$; 2. von $\lambda = 569$—563 $\mu\mu$; 3. $\lambda = 556$—548,5 $\mu\mu$; 4. $\lambda = 532$ bis 513 (?) $\mu\mu$. Für Katzenleber: 1. von $\lambda = 613$—596,5 $\mu\mu$; 2. von $\lambda = 569$—458 $\mu\mu$; 3. von $\lambda = 537$—521,5 $\mu\mu$. Für Katzenniere: 1. von $\lambda = 613$—596,5 bzw. 593 $\mu\mu$; 2. von $\lambda = 569$ bis 563 $\mu\mu$; 3. von $\lambda = 556$—550 $\mu\mu$. Im allgemeinen kann für die in Organen befindlichen Histohämatine das dunkelste, nicht selten auch verdoppelte Band zwischen D und E von $\lambda = 569\ \mu\mu$ ab als charakteristisch gelten. In dem einmal in Lösung gebrachten Histohämatin[1]) der Katzenniere liegen die 2 Absorptionsstreifen bei 1. von $\lambda = 553{,}5$—547 $\mu\mu$ bzw. in einem anderen Fall bei $\lambda = 551$—547 $\mu\mu$; 2. von $\lambda = 526$—514 $\mu\mu$ bzw. $\lambda = 523$—517 $\mu\mu$. Diese Verlagerung der Bänder in dem gelösten Histohämatin im Vergleich zu gewebsfixiertem Hämatin beweist wohl die Veränderlichkeit des fraglichen Farbstoffs oder auch die Unmöglichkeit sicherer eindeutiger Spektroskopie an Gewebsstücken. Den Histohämatinen wird eine respiratorische Funktion zugeschrieben. Nur das reduzierte Hämatin zeigt ein Bandenspektrum, das oxydierte Histohämatin gibt ein bandenloses Spektrum. Der Sauerstoff ist im Histohämatin fester gebunden als im Hämoglobin (vgl. bei Myohämatin). Die Bänder lassen sich durch Zusatz von Reduktionsmitteln deutlich hervorrufen. Organe, die ein oxydiertes Histohämatin enthalten, wie der Darm einer Ratte im Stadium der Verdauung, geben nach Behandeln mit Reduktionsmitteln das typische Bandenspektrum. Das nachbeschriebene Myohämatin ist ein typischer Vertreter aus der Gruppe der Histohämatine.

Muskelfarbstoffe.

Myohämatin.[2]) [3]) [4])

Definition: Als Myohämatine bezeichnet Mac Munn rote Muskelfarbstoffe, die anscheinend aus einem Proteinkomplex und einer färbenden Komponente aufgebaut sind, die Zersetzungsprodukte liefern, welche jenen des Hämoglobins gleichen, aber mit dem Bluthämatin nicht identisch sind. Obgleich die Existenz solcher „Myohämatine" von Mörner bestritten worden ist (s. Myochrom), seien einige Angaben über dieselben gemacht.

Vorkommen: Myohämatine sollen vorkommen bei Arthropoden: Hydrophilus-, Dyticus-, Musca-, Geotrupesarten; (modifiziertes [?] Myohämatin bei Lucanus cervus, Periplaneta orientalis, Bombus terrestris, Apis mellifica). Ferner bei Cerambyx-, Creophillus-, Carabus-, Coccinela-, Staphylinus-, Gryllus-, Tipula-, Musca-, Apis-, Bombus-, Vespa-, Acrida-, Pierisarten. Ferner bei Spinnern: Epeira-, Tegenariaarten. Ebenso bei Crustaceen: Astacus fl., Cancer pagurus, Homarus vulg., Pagurus Bernhard., Carcinus maenas. Mollusken: Limax-, Arion-, Helixarten. Fischen: Scomber-, Clupea-, Leuciscus-, Tincaarten. Amphibien: Bufo-, Rana-, Salamandra-, Hyla-, Siredonarten. Reptilien: Trionyx-, Lacerta-, Emys-, Scincusarten. Bei zahlreichen Vögeln und in den dunkeln und hellen quergestreiften Muskeln aller Säugetiere. Bei diesen meist in Gemeinschaft mit Hämoglobin; ohne Hämoglobin daher am reinsten zugänglich in dem Pectoralismuskel der Taube.

Darstellung von Lösungen: Aus dem entbluteten und durch Waschen von Blut befreiten und zerkleinerten Pectoralis durch Versetzen mit 10 proz. NaCl-Lösung, Stehen während 24 Stunden und Auspressen eines Plasmas. Oder frei von Hb-Spuren durch Behandeln der zerkleinerten Muskeln mit Äther (häufiges Durchschütteln).

Physikalische und chemische Eigenschaften: [3]) Die Individualität des Myohämatins soll nach Mac Munn durch das spezifische Absorptionsspektrum erwiesen sein (?). Nach Untersuchungen am frischen Muskel bzw. frischem, gelblich gefärbtem Muskelplasma. Es finden sich darin zumeist 4 Streifen, welche im Durchschnitt, kleine Variationen der Bandbreite abgesehen, folgende Lage haben: 1. kurz vor D bei $\lambda = 613$—593 $\mu\mu$; 2. zwischen D und E bei $\lambda = 569$—563 $\mu\mu$; 3. ebenda, sehr dunkel bei $\lambda = 556$—550 $\mu\mu$; 4. als Schatten zwischen E und b, meist bei $\lambda = 532$—513 $\mu\mu$ (?). 1. Kurz vor D bei $\lambda = 601$—589 $\mu\mu$; 2. Mitte D und E

[1]) Mac Munn, Journ. of Physiol. **8**, 61 [1887].
[2]) Ray Lankaster, Archiv f. d. ges. Physiol. **4**, 315 [1871].
[3]) Mac Munn, Philosophical Transactions **177**, I, 267 [1886].
[4]) Mac Munn, Journ. of Physiol. **5**, 24 [1885]; **8**, 51 [1887].

bei $\lambda = 559—545\ \mu\mu$; 3. breiteres Band von E bis F. Durch Behandeln der stark schwefelsauren Lösung mit NH_3 entsteht eine Fällung. Durch Behandeln mit warmem Spiritus und NH_3 entsteht eine Lösung mit den 4 Absorptionsbändern des alkalischen Hämatoporphyrins: 1. Zwischen C und D bei $\lambda = 625—612{,}5\ \mu\mu$; 2. hinter D bei $\lambda = 587—560\ \mu\mu$; 3. an E bei $\lambda = 549—529\ \mu\mu$; 4. zwischen b und F bei $\lambda = 518—488\ \mu\mu$. — Nach Mac Munn soll das Myohämatin von einfacherem Bau als das Hämoglobin sein. Ein Endprodukt der Säurespaltung entspricht dem des Hb. Die Zwischenprodukte sind verschieden.

Myochrom.[1]

Der rote Farbstoff der quergestreiften Muskulatur der Säugetiere (untersucht an Hund, Rind und Pferd). Der Farbstoff ist mit dem Bluthämoglobin nicht absolut identisch. Die Unterschiede (s. unten) sind auch bei den Myochromverbindungen deutlich vorhanden. Hingegen sind die Spaltprodukte des Myochroms, d. h. das daraus darstellbare Hämin mit dem Blutfarbstoffhämin identisch. Die Verschiedenheit von Myochrom und Hämoglobin soll in der Verschiedenheit der Eiweißkomponente dieser zusammengesetzten farbigen Proteide beruhen. Die Befunde Mac Munns über das angeblich charakteristische Myohämatinspektrum werden für diese Säugetiermuskeln nicht bestätigt. Spektren für Wasserextrakte der von Blut durch NaCl-Spülung befreiten Muskeln: 2 Streifen, 1. hinter D bei $\lambda = 581{,}5\ \mu\mu$ (Maximum); 2. im 3. Drittel zwischen D und E, Maximum bei $\lambda = 543{,}5\ \mu\mu$ (für entsprechendes Hämoglobin des gleichen Tieres, Hund, liegen die Maxima bei $\lambda = 577{,}5\ \mu\mu$ und bei $\lambda = 540\ \mu\mu$). Durch Reduktion mit Ferricyankalium: 1 Band im Rot, Maximum bei $\lambda = 638\ \mu\mu$ (für Hämoglobin $\lambda = 631\ \mu\mu$) und Endabsorption von $\lambda = 564\ \mu\mu$ ab. Durch ammoniakalische Ferrotartratlösung reduziert: breites Schattenband von $\lambda = 602\ \mu\mu$ ab (entsprechend für Blut von $\lambda = 600\ \mu\mu$ ab). Durch CO-Einleiten nur geringe Verschiebung gegen Violett. Mitte für Band 1 bei $\lambda = 581\ \mu\mu$; für Band 2 bei $\lambda = 541{,}5\ \mu\mu$. Oxyhämoglobinspektrum zeigt durch Behandeln mit CO erhebliche Wanderung der 2 Streifen nach rechts. Mitte von Band 1 bei $\lambda = 572\ \mu\mu$ und Band 2 bei $\lambda = 535\ \mu\mu$. Eine Krystallisation des Myochroms gelingt nicht. Es liefert durch Säurebehandlung Hämin (aus 1 kg Fleisch 2 cg Häminkrystalle). Nach Untersuchungen an dem gereinigten und gelösten Myohämatin[2]) zeigen sich die Absorptionsstreifen etwas anders gelagert. In Kochsalzextrakten zeigen sich im ganzen 3 Bänder: 1. Zwischen C und D bei $\lambda = 589—571\ \mu\mu$; 2. Mitte zwischen D bis E, sehr dunkel bei $\lambda = 553{,}5—545\ \mu\mu$; 3. hinter E in b, zu beiden Seiten gleich darüber hinausreichend. Bisweilen soll das erste Band zwischen C und D fehlen. Ein dunkles, scharf begrenztes Absorptionsband zwischen D und E. Andere Bänder gehören den Hämoglobinspuren an. Durch Reduktion mit Ammoniumsulfid entstehen die Bänder des reduzierten Hämoglobins neben jenen des reduzierten Myohämatins, und zwar: 1. bei $\lambda = 625—610\ \mu\mu$; 2. bei $\lambda = 553{,}8—547\ \mu\mu$; 3. bei $\lambda = 326$ bis $514\ \mu\mu$. Durch Einengen der Salzlösungen im Vakuum erfolgt eine Veränderung des Myohämatins derart, daß Band 2 und 3 bestehen bleiben, Band 1 hinter D zu liegen kommt. In den ätherischen Lösungen des Muskelfarbstoffes ist konstant der dunkle, scharf begrenzte Streifen zwischen D und E bei $\lambda = 552—545\ \mu\mu$; im übrigen findet sich daneben ein Lipochromspektrum. Durch Reduktion mit Ammonsulfid erscheinen 2 Bänder: 1. bei $\lambda = 553—545\ \mu\mu$ zwischen D und E; 2. bei $\lambda = 529—509\ \mu\mu$ mit einem dunkleren Teil bei $\lambda = 523—517\ \mu\mu$ von E bis b. Die Reduktion gelingt nicht durch CO_2. Das reduzierte Myohämatin kann durch O_2 nicht in das oxydierte Myohämatin mit den 3 Bändern: 1. bei $\lambda = 569—562\ \mu\mu$; 2. bei $\lambda = 552—545\ \mu\mu$; 3. $\lambda = 542—514\ \mu\mu$, zurückverwandelt werden. Da die Lage der Absorptionsbänder, wenigstens für Band 1 und 3, in Ätherlösung und Salzlösung nicht konstant ist, auch in beiden Lösungsmitteln mit der Konzentration des Farbstoffes veränderlich ist, so sind die Angaben über die Individualität eines besonderen „Muskelhämatins“ nicht sehr zuverlässig. Das gleiche gilt für die Spaltprodukte des Myohämatins, dargestellt durch Fällen der Salz-Eiweiß-Myohämatinlösung mit Alkohol und durch Behandeln der Fällung mit alkoholischem Kali. Es erscheinen keine Bänder des alkalischen Hämatins. Durch Erwärmen mit schwefelsaurem Alkohol entsteht eine rote Lösung, die 4 Bänder aufweist, die jenen des sauren Hämatins „gleichen“: 1. zwischen C und D bei $\lambda = 663—601\ \mu\mu$; 2. hinter D bei $\lambda = 585$ bis $569\ \mu\mu$; 3. kurz vor E bei $\lambda = 545—526\ \mu\mu$; 4. bis an F bei $\lambda = 511—485\ \mu\mu$. Durch Behandeln des roten Alkoholkoagulates mit starker Schwefelsäure entsteht saures Hämato-

[1]) Mörner, Nordisk. Medicinskt. Arkiv, Festband 1897, Nr. 2.
[2]) Mac Munn, Journ. of Physiol. 5, 24 [1885]; 8, 51 [1887].

porphyrin; 2 charakteristische Bänder. Das Hämin ist mit einem aus Hämoglobin dargestellten Hämin identisch. Nicht alle Muskeln enthalten gleiche Farbstoffmengen[1]). Über die Mengen Myochrom resp. Muskelfarbstoff überhaupt unter physiologischen und pathologischen Bedingungen (Anämien, Kachexien usw.) liegen nur colorimetrische Feststellungen vor, welche biologisch beweisen, daß der Muskelfarbstoff kein imbibierter Blutfarbstoff ist[1])[2]). Die glatte Muskulatur ist farbstofffrei[1]).

Polyperythrin (= Hämatoporphyrin?)

Vorkommen:[3])[4]) Roter Farbstoff bei Coelenteraten und Actinien sowie einigen Hydroiden (Ceratotrochus, Flabellum, Fungia, Stephanophylla, Discosoma, Rhizostoma acaleph, Cassiopeia, Caenopsammia), auch bei Echinodermen, wie Hymenaster. Nach Mac Munn[4]) identisch mit Hämatoporphyrin.

Darstellung: In Lösung durch Extraktion mit saurem Wasser oder Alkohol und Fällen mit Alkali als brauner Niederschlag. Ohne Veränderung zu trocknen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schön rotgefärbter Körper. Löslich in mäßig konz. HCl, HNO_3, H_2SO_4; nach Verdünnen mit Wasser oder Alkohol blaue bis rote Dichroitie. Unlöslich in Wasser, Glycerin, Alkohol, Äther, starkem NH_3 oder Na_2CO_3, Pikrinsäure. Spektralbild: In saurer Lösung breites Band bei D, reicht als Schatten bis gegen Violett. Dicht daneben, durch eine kurze, helle Zone getrennt, ein zweites Band. Das Polyperythrin aus der Innenseite von Tiefseeformen von Actinia-, Flabellum- und Scyphomedusen wurde von Mac Munn[4]) als Hämatoporphyrin identifiziert. Spektrum mit 5 Bändern: $\lambda = 659—633\,\mu\mu$; $\lambda = 603—581\,\mu\mu$; als Schatten noch $\lambda = 573—566\,\mu\mu$; $\lambda = 552$ bis $529\,\mu\mu$; $\lambda = 504—481$ (?) $\mu\mu$.

Farbstoffe aus der Gruppe der Gallenfarbstoffe.

Der rote Farbstoff der Vanessenraupen, Puppen und Schmetterlinge.[5])

Vorkommen: In den Schuppen von Vanessaarten (V. urticae, V. atalanta und V. io.), im Darminhalt und dem Epithelgewebe der ausgewachsenen Raupe und Puppe und in den Exkrementen des ausschlüpfenden Falters.

Darstellung: Extrahieren der gefärbten Objekte mit kaltem destillierten Wasser, Fällen der Lösung mit Alkohol (4—5faches Volumen 95proz. Alkohols für Darmfarbstoff; viel größere Mengen für Schuppenfarbstoff), Wiederlösen der Fällung mit Wasser (die Anwendung heißer Lösungsmittel bringt stets Harnsäure als Verunreinigung in Lösung).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Löslich in kaltem und heißem Wasser, konz. Traubenzuckerlösung, Glycerin, wenig in Chloroform, unlöslich in abs. Alkohol und organischen Lösungsmitteln, löslich in verdünnten Neutralsalzen und konz. Mineralsäuren. H_2SO_4 löst mit Purpurfarbe, Erhitzen dieser Lösung färbt schwarz unter flockiger, schwarzer Abscheidung. Salzsäure löst rotgelb, konz. HNO_3 intensiv rot. Eisessig löst nur wenig. Die Lösungen schwanken in ihrer Farbe von Rubinrot zu Bernsteingelb. Die dunkeln zeigen Fluorescenz nach Blau, die hellgelben nach Orangegelb. Die frische Wasserlösung des Darmpigments ist rubinrot, des Schuppenpigments gelbrot. Erwärmen auf 40° führt Rubinrot in Dunkelgelb über, Abkühlen regeneriert rot. Längere Berührung mit Luft führt zu gelblicher Abblassung. H_2O_2, Ferricyankalium, Chlorwasser verwandeln die rubinrote Farbe in Grüngelb bis Grüngrau; Schwefelammonium in glänzendes Orange. Wie Oxydantien wirkt Licht; nur die blauen und grünen Strahlen sind dabei chemisch zur Bleichung wirksam. Sehr lange Wärmewirkung führt allmählich zu Farbenwechsel nach Grüngelb. Der Krystallrückstand so veränderter Lösungen ist wieder braunrot. CO_2-Durchleiten färbt die gelbroten Lösungen rosa unter Bildung eines weinroten Niederschlages (mit blauer Nuance). Beim Stehen dieser Lösung entsteht Grünfärbung der überstehenden Lösung. Mit Millons Reagens färbt sich die grüne Lösung rosa, mit orangeroter Niederschlagsbildung nach dem Erkalten.

---

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. Biol. **45**, 324 [1903]. — Eisenlauer, Inaug.-Diss. Würzburg 1904.
[2]) Camus u. Pagniez, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **56**, 644, 733 [1904].
[3]) Moseley, Quart. Journ. of microscop. Sc. **17**, 2 [1877].
[4]) Mac Munn, Journ. of Physiol. **7**, 249 [1886].
[5]) M. v. Linden, Archiv f. d. ges. Physiol. **89**, 1 [1903].

Der CO_2-Niederschlag löst sich beim Erwärmen teilweise mit gelber Farbe unter Freiwerden von CO_2. CO verändert die Pigmentlösung nicht. Spektralanalytische Daten: In frischen Farbstoffauszügen der Exkremente von Vanessa urticaria (1 cm Schichtdicke): Absorption im Ultraviolett bis $\lambda = 319,8\,\mu\mu$; schwächer bis $\lambda = 369,8\,\mu\mu$. Schwaches Absorptionsband im Blaugrün und Grün bei $\lambda = 486,6—516\,\mu\mu$ (Maximum 546,6). In sehr schwachen Lösungen löst sich die Endabsorption im Ultraviolett in 2 Bänder auf: 1. $\lambda = 353,3\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 358,3$ bis $373,3\,\mu\mu$; ferner das Band im Blaugrün bei $\lambda = 473,6—513,3\,\mu\mu$. Mit zunehmender Schichtdicke zu 4 cm steigt das Absorptionsvermögen. Durch Erwärmen dieser Lösung mit Farbenumschlag des Rubinrot in Sherrygelb: Keine Veränderung des Spektralbildes; das Band im Blaugrün ist verbreitert. Sehr gut durch Umfällung gereinigtes Pigment zeigt größere Endabsorption; das Band im Blaugrün ist schmäler. Lösung von dem mit Ammoniumsulfid reduzierten Farbstoff: Doppelt so starke Endabsorption bis zu $\lambda = 443,3\,\mu\mu$. Das Absorptionsband im Blaugrün nur als Schatten erkenntlich. In mit H_2O_2 oxydierten Lösungen: Verstärkte, aber unscharf begrenzte Absorption im Blaugrün; Endabsorption bis $\lambda = 353,3\,\mu\mu$; ferner 4 Bänder und zwar: 1. bei $\lambda = 358,3—353,3\,\mu\mu$; 2. und 3. zwischen $\lambda = 388,3—40,83\,\mu\mu$ resp. $\lambda = 423,3$ bis $438,3\,\mu\mu$; 4. im Blaugrün bei $\lambda = 488,3—498,3\,\mu\mu$ am dunkelsten (etwas nach Rot verschoben gegenüber frischem Pigment). In salzsaurer Lösung: Endabsorption bis $\lambda = 373,3\,\mu\mu$, durch zwei hellere Linien bei $\lambda = 359,8\,\mu\mu$ unterbrochen, dann das Band der oxydierten Lösung im Blaugrün bei $\lambda = 438,3—503\,\mu\mu$. In schwefelsaurer Lösung [1 cm Dicke]): Endabsorption bis $\lambda = 353,3\,\mu\mu$ und 4 Bänder: 1. $\lambda = 508,3—473,6\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 464—421,6\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 413,3—388,3\,\mu\mu$; 4. $\lambda = 378,3—368,3\,\mu\mu$. In ammoniakalischer Lösung scharfe Begrenzung des blaugrünen Bandes, das verschmälert ist. In konz. wässeriger Lösung des Schuppenpigmentes: Endabsorption bis $\lambda = 343,3\,\mu\mu$. Absorption von $\lambda = 383,3\,\mu\mu$ ab, die bei $\lambda = 473,6\,\mu\mu$ in das breite Band im Blaugrün (bei $\lambda = 533,6\,\mu\mu$ Maximum) übergeht. In durch Umfällung gereinigtem Pigment ist das scharfe Band im Blaugrün bei $\lambda = 473,6$ bis $500,0\,\mu\mu$. In der Lösung des gereinigten Farbstoffs: wie für Darmpigment. In essigsaurer Lösung (von Schuppen der Vanessa io.): Endabsorption bis $\lambda = 353,3\,\mu\mu$. Ferner drei schwache Bänder: 1. $\lambda = 433,3—423,3\,\mu\mu$; 2. $\lambda = 408—383,3\,\mu\mu$; 3. $\lambda = 358,3—378,3\,\mu\mu$. Das Band im Blaugrün bei $\lambda = 473,3—503,3\,\mu\mu$ undeutlich. Spektrum des Exkrementfarbstoffes von Vanessa io. entspricht ungefähr dem Spektrum des reduzierten Schuppenpigments. Verhalten gegen Fällungsmittel (für Schuppenfarbstoff): Sehr schwer und nur partiell fällbar durch Alkohol. Die Darm- und Exkrementpigmente sind leicht alkoholfällbar. Die Niederschläge mit Alkohol bleiben auch nach Trocknen wasserlöslich. Nicht fällbar durch salzsauren Alkohol. Die Alkoholfällung gibt an salzsauren Alkohol einen hellgelb gefärbten Körper ab (Verunreinigung? Spaltprodukt durch HCl?). Fällungsmittel sind ferner Mineralsäuren. Durch HCl roter, durch HNO_3 weißer Niederschlag, löslich in der Hitze, wiederkehrend in der Kälte. Gelbfärbung beim Kochen der HNO_3-Fällung. Säureüberschuß löst wieder. Durch Phosphorwolframsäure violetter Niederschlag, wird über Braunviolett gelbrot. Durch Essigsäure rote Fällung, durch Erhitzen unter Bräunung verändert. Fällung durch konz. Lösungen von NaCl, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $HgSO_4$, durch basischessigsaures Blei (rotgelbe Fällung momentan), $HgCl_2$ (orange Fällung mit Krystallisationsneigung), $CuSO_4$ (braun), $AgNO_3$ (rotgelber Niederschlag, Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz; mit Stehen schwinden Fluorescenz und braungraue Umfärbung der Fällung), Tannin bei Salzanwesenheit (braungelb, in H_2O, NaOH, NH_3 gelbbraun löslich), Essigsäure, Ferrocyankali (rote Fällung, die durch Fe-Reaktion blau wird). Natronlauge, KOH, NH_3 fällen nach geraumer Zeit mißfarbig braungelb. Die Farbstoffe geben Xanthoprotein-, Millonsche Reaktion, Biuretreaktion fraglich. Mit H_2SO_4 positive Reaktion nach Adamkiewicz. Die alkoholische Schuppenpigmentlösung gibt mit NH_3, besser mit NH_3 + Chlorzink, Fluorescenz. Wässerige, besser chloroformige Lösung gibt Gmelinsche Reaktion. Der Farbstoff zeigt starke Reduktionskraft auf Fehlingsche Lösung, $AgNO_3$ in NH_3 und enthält eine Phenylosazon gebende Zuckerkomponente.

Salze des Farbstoffes. Kalksalz aus wässeriger Kalkwasserlösung + wässerige Pigmentlösung als gelbroter Niederschlag, beim Stehen als sphärisch gebaute Nadeln. Entsprechendes Ba-Salz aus Barytwasser. Die Salze sind doppeltbrechend und zweiachsig. Spektroskopisch zeigen sie Absorption der blauen, grünen und gelben Strahlen. Nicht krystallinisch sind die Salze des Zinks, Silbers und Quecksilbers. Der Farbstoff setzt sich unter Salzbildung mit $MgCO_3$ und $CuCO_3$ um. Mg-Salz ist gelb, Cu-Salz gelbgrün, wird bald braungrau. Gelbe, nadelförmige doppeltbrechende Krystalle, mit cyansaurem Hg, rote sphärische Krystalle mit $HgCl_2$, rote klinorhombische Tafeln mit HCl + NH_3 (?), braungefärbte, sechseckige Platten in stark HCl-haltiger Farbstofflösung mit NH_3 (?).

Biologisches: Der Farbstoff wird als ein eiweißartiger Körper aufgefaßt, dessen Farbstoffkomponente eine Säure ist und dem Bilirubin resp. Urobilin bzw. Hydrobilirubin nahesteht. Die Natur der Eiweißkomponente ist nicht aufgeklärt. Der Farbstoff enthält Eisen. Der Farbenton soll von dem Oxydationsgrad abhängig sein; verschiedene Oxydationsgrade werden im Tier angetroffen. Der reduzierte Farbstoff ist carminrot, der oxydierte gelbgrün. Die oxydierte Phase findet sich in den Geweben der Raupe, gelöst im Blut und in Epithelien der Haut. Der carminrote Farbstoff entsteht bei der Verpuppung nach Luftabschluß und verwandelt sich in der Schuppenzelle des Falters in eine gelbrote, sauerstoffreiche Modifikation (Licht und O_2-Wirkung!). Die Farbstoffe, mit Ausnahme des Schuppenfarbstoffes, sind inner- und außerhalb der Gewebe krystallisationsfähig. Als Bildungsort wird der Darm der Raupe, als Bildungsstoff das Pflanzenpigment der Nahrung (Chlorophyllan?) angenommen.

Roter Farbstoff in Muschelschalen (Turbobromin Krukenbergs).[1][2]

Vorkommen: Bei einigen Haliotiden (Haliotis californiensis, H. rufescens) und Trochiden (Turbo olivaceus, T. sarmaticus, T. radiatus, T. petholatus, T. maximus); zum Teil allein, zum Teil gemeinsam mit einem ihm verwandten grünen Farbstoff im Muschelgehäuse.

Darstellung: Durch Extrahieren der von ihren oberen Schichten befreiten Schalen mit salzsäurehaltigem Alkohol. Am besten wird das durch Zerfeilen der rotgefärbten Muschelschichten gewonnene rote Pulver verwandt.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[2] Purpurroter Farbstoff, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; löslich in saurem Wasser oder angesäuertem Alkohol in der Kälte. Die Lösungen haben rote Farbe. Die rote Lösung gibt, entgegen Krukenberg[1], kein charakteristisches Absorptionsspektrum. In starker Salzsäure erfolgt Farbenumschlag über Gelb in Gelbbraun. Die Farbe ist in der Kälte lange haltbar. Beim Erwärmen mit HCl oder bei Einwirkung von kalter, starker Salpetersäure erfolgt sofort grüne bis grünblaue Färbung. Ebenso wirkt ganz verdünntes $FeCl_2$ in HCl-Lösung. Jod bewirkt keine Grünfärbung. Der grüne Körper gibt die Gmelinsche Gallenfarbstoffreaktion. Das grüne Oxydationsprodukt ist in Amylalkohol etwas löslich. Der natürlich vorkommende grüne Farbstoff von Haliotis californiensis verhält sich wie das künstliche Oxydationsprodukt. Der rote Farbstoff geht durch Reduktion mit Natriumamalgam (zu der sauren Lösung versetzt) in einen Körper über, der die Fluorescenz und Spektralerscheinungen des Hydrobilirubins zeigt. Die Reduktion ist auch an einem Phosphorwolframat (in HCl-Lösung gefällt, löslich in 80 proz. Alkohol) erfolgreich.

Darstellung des natürlichen grünen Farbstoffs: Durch Lösen des grüngefärbten Muschelpulvers in verdünnter Salzsäure oder angesäuertem Alkohol. Die Lösung ist grünblau. Eine rein grüne Lösung gibt im Spektrum einen breiten Streifen in *C* bis *D*, besonders stark noch jenseits *D*, dann als Schatten in der Mitte zwischen *D* und *E* verschwindend (das Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit dem des Bilicyanins). Ein bei dieser Darstellung in Lösung gehender blauer Farbstoff ist von dem grünen durch Fällung mit Phosphorwolframsäure trennbar, durch Waschen des Wolframates mit abs. Alkohol. Der in Alkohol unlösliche Rückstand ist beim Erwärmen in 80 proz. Alkohol löslich. Reinigung durch Fällung mit Säure aus sehr verdünnter, alkalischer Lösung; durch Alkaliüberschuß wird der blaue Körper violettblau. Er liefert bei Kalischmelze Pyrrol- und Indolgeruch. Der Farbstoff scheint nach seinen Reaktionen der Gruppe der Gallenfarbstoffe verwandt.

Farbstoffe der gefärbten Vogeleierschalen.[3-6]

Spärliche Untersuchungen zeigen bis jetzt, daß an den mannigfachen Färbungen und Kolorierungen der Eierschalen mehrere Farbstoffe beteiligt sind, die für sich allein oder miteinander kombiniert vorhanden sind. Die chemische Natur, vor allem die vermeintliche Verwandtschaft mit den bekannten Gallenfarbstoffen, ist nicht sichergestellt.

---

[1]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Vorträge **1886**, 142; Centralbl. d. med. Wissensch. **1883**, 785.
[2]) Schulz, Zeitschr. f. allg. Physiol. **3**, 91 [1903].
[3]) Wicke, Göttinger gelehrter Anzeiger **3**, 314 [1858].
[4]) Sorby, Proc. Zool. Soc. London **4**, 351 [1875].
[5]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 606 [1878].
[6]) Krukenberg, Verhandl. d. physikal.-med. Gesellschaft in Würzburg [N. F.] **17**, 109 [1883].

Oocyan.[1][2][3]

Vorkommen: Als blaue bis blaugrüne Deckfarbe in den tieferen Schalenschichten (diffus verbreitet) zahlreicher Vogelarten, u. a.: Turdo-, Sturnus-, Sylvia-, Ardea-, Corvus-, Larus-, Sterna-, Hämatopus-, Fringa-, Falco-, Tetrao-, Fulica-, Crypturus-, Tinamus-, Rhynchotes-, Calodromas-, Struthio-, Casuarius-, Dromaeusarten.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Farbstoff, der vermutlich als Kalkverbindung[3]) in der Schale vorhanden ist, wird nach Behandeln der Eischalen mit NaOH, durch Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff nicht ablösbar. Durch Behandeln mit Säuren (Entkalkung) geht er in sauren Alkohol und in saures Wasser über. Er ist relativ löslich nach seiner Freimachung mit Säuren in neutralem Alkohol, relativ schwerer löslich in saurem Wasser. Die Lösungen haben himmelblaue bis blaugrüne[2]) [3]), sogar hellgrüne Farbe[2]), bisweilen mit Fluorescenz[2]). Ganz reine, von gelben Farbstoffen freie, also mischfarbenfreie Lösungen sind blau. Durch Alkali wird die Farbe gelb[3]). Blaue Lösungen in Alkohol, Äther oder Chloroform geben keine scharfen spektralen Absorptionsstreifen. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt diffuse Endabsorption im Rot und Blau. Sehr konz. Lösungen zeigen bei HCl-Zusatz [selten schon ohne HCl [3])] ein Band vor *D* hinter *C* [vielleicht schon Zeichen einer Spaltung[3])]. Durch Zusatz von salpetrige Säure haltiger Salpetersäure entsteht eine deutliche Gmelinsche Farbenreaktion[2]) durch Grün, Violett nach Rosa und Hellgelb. Mit dieser Farbenveränderung entstehen im Spektrum 2 Streifen, vor und hinter *D*, die rasch zu einem Band zusammenfließen, das sehr deutlich wird, wenn die Flüssigkeit eine blauviolette Tönung angenommen hat. Im Verlauf der weiteren Zersetzung tritt ein Band zwischen *b* und *F* auf, das allein sichtbar bleibt, wenn die Flüssigkeit purpurrot geworden ist. Alle Einwirkung starker Salzsäure zerstört das Oocyan. Die Identität mit dem Biliverdin ist nicht bewiesen. Vielleicht liegt ein verwandter Körper vor.

Oorhodein.[1][2][3]

Vorkommen: Meist circumscript in den Oberflächen der Eierschichten, allein oder neben Oocyan, vorhanden; am reichlichsten in allen fleich-, oliven-, lederfarbigen, roten, braun oder schwarzgesprenkelten, punktierten oder marmorierten und in allen aschgrau gekritzelten Eierschalen (u. a. Opisthocomus-, Gallinula-, Larus-, Podriceps-, Meleagris-, Corvus-, Hämatopusarten)[3]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Nicht an Kalk, sondern vielleicht an eine mucinogene[3]) Substanz gebunden. Es ist nach Verflüssigen der organischen Schalensubstanz mit NaOH abreibbar, aber in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Terpentin, Petroläther usw.) unlöslich. Durch Ansäuern in Freiheit gesetzt, ist es löslich mit grüner Farbe in saurem Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, langsam in Terpentin[3]). Alle Lösungen zeigen mehr oder weniger rote Fluorescenz. Der mit Säuren in Freiheit gesetzte Farbstoff ist nur zum Teil in salzsaurem Wasser löslich. Eine Trennung von Oocyan ist durch längere Einwirkung starker Säure möglich, welche das Oocyan zerstört. Das Spektrum zeigt in schwach saurer Lösung 1 Band kurz vor *D*, ein zweites zwischen *D* und *E*. Das zweite Band ist dunkler. In großer Verdünnung verschwindet der erste Streifen. In verdünnter Säurelösung verschieben sich die Bänder nach dem roten Ende[3]). Durch fortschreitende Neutralisierung mit NH_3 (mit NaOH erfolgt eine trübende Fällung) wandern die Bänder mit abnehmender Acidität mehr nach dem roten Ende. Band I wird undeutlich, Band II wird breiter. Schließlich deutet sich ein Streifen kurz vor *E* und ein vierter Streifen hinter *b* an. Nach Krukenberg[3]) soll der Streifen zwischen *B* und *C* [schon von Liebermann beschrieben[2])], da inkonstant, einem durch Alkohol zerstörbaren, beigemischten Farbstoff angehören. NH_3-Zusatz bis zur alkalischen Reaktion fällt den Farbstoff aus wässeriger, saurer Lösung. Das Spektrum der entstehenden suspendierten Farbfällung entspricht den 4 Bändern der neutralisierten Lösung: 1. hinter *C*; 2. hinter *D*, sehr dunkel; 3. Mitte zwischen *D* und *E*; 4. in *b* mit Endabsorption im Violett. Oorhodein gibt mit Salpetersäure keine Gmelinsche Gallenfarbstoffreaktion. Nach Zusatz der HNO_2-haltigen Salpetersäure wandern die beiden Bänder der sauren Lösung nach Rot. Später verblaßt der erste Streifen und verschwindet schließlich ganz.

---

[1]) Sorby, Proc. Zool. Soc. London **4**, 351 [1875].
[2]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 606 [1878].
[3]) Krukenberg, Verhandl. d. physikal.-med. Gesellschaft in Würzburg [N. F.] **17**, 109 [1883].

Oochlorin (= Yellow Ooxanthin).[1][2])

Vorkommen: Angeblich als Farbstoff sui generis u. a. in gelbgrünen Eischalen von Casuarius galeatus und Dromaeus, bei einigen Vertretern der Klasse der Cursores- und Struthioarten. Daselbst auch neben Oocyan; von diesem durch Zerstören des Oocyans mit starker Essigsäure getrennt.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Mit gelber Farbe in starker Essigsäure ohne Zerstörung löslich, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform usw.), löslich in saurem Alkohol. Das Oochlorin ist nicht ganz unempfindlich gegen Luft. Mit salpetriger Salpetersäure keine Andeutung eines Farbenwechsels. Es entsteht kein Körper, der ein Bandenspektrum aufweist. Das Spektrum des Oochlorins zeigt in essigsaurer Lösung 2 Bänder: vor D und in der Mitte zwischen D und E (breiter als 1).

Ooxanthin (= Rufous-Ooxanthin).[1][2])

Vorkommen: Bei Crypturus perdicar, Nothoproctra curvirostris, Tinamus robustus, Rhynchotus rufescens, Calodromas elegans, Casuarius (?).

Darstellung und physikalische und chemische Eigenschaften entsprechen jenen des Oochlorins. Farbe mehr braungelb.

Andere Eierschalenfarbstoffe.

Nicht genauer identifiziert sind bräunlichgelbe Farbstoffe[1]) in den Eiern von Hühnern, Podicepsarten, Coturnix dactylisonans, Numida meleagris, Meleagris gallopavo, vieler Charadriiden, Scolopaciden und Ardeiden. Sie geben keine Gallenfarbstoffreaktion, unterscheiden sich aber von Oochlorin und Ooxanthin durch ihre Schwerlöslichkeit in Essigsäure, durch ihre abs. Unlöslichkeit in abs. Alkohol, Chloroform usw. Eine Beziehung zu dem Urobilin ist rein hypothetisch[1]). In seltenen Fällen können sich allein oder durch die genannten Farbstoffe maskiert noch andere Farbstoffe finden[3]). So bei einer schwarzen Entenspielart ein schwarzes Schalenpigment[3]) und in manchen Eiern ein dunkler Farbstoff[3]) von nicht bestimmbarer Farbennuance, der in trocknem Zustand 3 Absorptionsbänder aufwies. Bei $\lambda = 668\,\mu\mu$; bei $\lambda = 648\,\mu\mu$ und $\lambda = 628\,\mu\mu$. Nach Alkalisieren mit NH_3-Überschuß ein Band bei $\lambda = 668\,\mu\mu$, in schwach saurer Lösung ein Band bei $\lambda = 643\,\mu\mu$ bzw. $\lambda = 641\,\mu\mu$.

Hepatochrome (Leberfarbstoffe).

Definition: Gelb bis gelbbraun gefärbte Substanzen von unbekannter Zusammensetzung und Natur, die dem Lebergewebe der Vertebraten und Avertebraten die Farbe verleihen. Vielleicht zum Teil identisch mit bereits besprochenen Lipochromen, zum Teil auf Grund von spektroskopischen Beobachtungen früher mehr oder weniger willkürlich mit Chlorophyll **(Hepatochlorophyll)** bzw. wegen des Zusammenhangs mit der Chlorophyll enthaltenden Nahrung auch als **Enterochlorophyll**[4]) bezeichnet. Andere nennen auch **Cholechrom**[5]).

1. Enterochlorophyll.

Definition:[4]) Bezeichnung für ein Pigment, das sich in den Verdauungsdrüsen von Mollusken und anderen Avertebraten findet, das durch Säureeinwirkung grün wird und ein dem sauren Chlorophyll ähnliches Spektrum darbietet. Identisch mit dem **Hepatochrom** von Krukenberg; nach Dastre und Floresco[5]) mit dem pflanzlichen Chlorophyll iden-

[1]) Krukenburg, Verhandl. d. physikal.-med. Gesellschaft in Würzburg [N. F.] **17**, 109 [1883].
[2]) Sorby, Proc. Zool. Soc. London **4**, 351 [1875].
[3]) Liebermann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 606 [1878].
[4]) MacMunn, Proc. Roy. Soc. **35**, 132, 370 [1883].
[5]) Dastre u. Floresco, Arch. de Physiol. [5] **10**, 288 [1898]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 932 [1898].

tisch. Er ist seiner Natur und Herkunft nach pflanzlicher Provenienz[1])[2]). Kleine Verschiedenheiten seiner Eigenschaften, verglichen mit jenen des Chlorophylls, werden durch die Erscheinung erklärt, daß es nicht gelingt, ganz reine Enterochlorophylle darzustellen (Bezeichnung auch Hepatochlorophyll)[3]).

Vorkommen: In Leber, Lebersekret, Verdauungsdrüsen und Faeces zahlreicher Mollusken und Echinodermen, so bei Arten von Helix, Buccinium, Littorina, Octopus, Ostraea, Pecten, Mytilus, Patella (vermißt bei Arion, Anodonta, Sepia), ebenso bei manchen Crustaceen. Es kommt bei diesen Spezies gemeinsam mit **Cholechrom** vor (s. unten).

Die Darstellung sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Enterochlorophylls nach älteren Angaben[4])[5]) sind zu Vergleichszwecken hier mitgeteilt.

Darstellung: Durch Lösen in Alkohol oder Weingeist aus den getrockneten und gepulverten Organen.

Physikalische und chemische Eigenschaften:[4])[5]) Lösungen der Leber und Verdauungsdrüsen sind gelblich, die der Faeces grünbraun, beide mit starker Fluorescenz. Die frischen Lösungen geben ein Spektrum mit 3 Bändern: 1. im Rot; 2. links von D; 3. links von E. Ferner starke Absorption im Violett. Zusatz von starker Säure erzeugt Farbenumschlag über Blau in Grasgrün. In neutraler Lösung liegen die Absorptionsbänder bei $\lambda = 667\,\mu\mu$; $\lambda = 604\,\mu\mu$; $\lambda = 539\,\mu\mu$; $\lambda = 503\,\mu\mu$. In saurer Lösung rücken die Bänder nach dem violetten Ende des Spektrums und es erscheint außerdem ein neues Band im Violett: $\lambda = 657\,\mu\mu$; $\lambda = 599\,\mu\mu$; $\lambda = 567\,\mu\mu$; $\lambda = 534\,\mu\mu$; $\lambda = 500\,\mu\mu$. Zusatz von Alkali regeneriert das frühere Spektrum. Zusatz von sehr viel Säure führt das erste Band wieder nach $\lambda = 667\,\mu\mu$ zurück. Nach Verdünnen der sauren alkoholischen Lösung mit Wasser entzieht Äther den größeren Teil des Farbstoffes. In grüner, ätherischer Lösung liegen 4 Bänder, das erste bei $\lambda = 667\,\mu\mu$. Der Ätherrückstand ist hellgrün, löslich in Alkohol. Diese Lösung wird nach Ansäuern nicht grün, sondern braun. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit HCl erfolgt Spaltung. Die Säure ist tiefgrün, der Äther gelb gefärbt. In der Ätherlösung 2 Absorptionsbänder bei $\lambda = 667\,\mu\mu$ und $\lambda = 650\,\mu\mu$ (in großer Dichte bei $\lambda = 657\,\mu\mu$). Enterochlorophyll ist fällbar durch $CaCO_3$. Der Farbstoff wird durch NH_3 grün gefärbt, zum Teil ausgefällt. Metallsalze fällen grüne Niederschläge; unlöslich in Alkohol. Durch Spaltung der Niederschläge mit Säuren entsteht freies Enterochlorophyll neben einem sauren Derivat, dessen Spektrum 1 Band aufweist. Nach Dastre und Floresco[3]) findet sich „Hepatochlorophyll" in der Leber von Cephalopoden, ferner bei Pecten, nicht bei Anodonten, wohl bei Gasteropoden (Helix, Buccinus, Planorbus). Der Farbstoff gibt im Spektrum 4 Bänder: 1 sehr dunkles Band im Rot, 1 schwächeres Band im Orange und 2 Bänder im Grün. Die Bänder liegen in einer Skaleneinteilung, in welcher die D-Linie bei 50, die Strontiumlinie bei 105 liegt und in der der Zwischenraum in 55 Skalenteile zerlegt ist, bei: 1. im Rot bei 29—32; 2. im Orange bei 42—46; 3. im Grün bei 62—66; 4. im Grün bei 75—82. Eine Veränderung der Bandenlage durch Säuren erfolgt nicht (entgegen Mac Munn)[4]).

2. Cholechrom.[1])[3])[6])

Definition und Vorkommen: Derjenige Anteil der Leberpigmente von Vertebraten (Hund) und Avertebraten (Mollusken, Cephalopoden, Lamellibranchier, Gasteropoden), der in Alkohol oder in Chloroform löslich ist. Die Anteile der Chloroformfraktion zeigen bei verschiedenen Arten (Sepia- gegenüber Octopus- und Helixarten) verschiedenes spektroskopisches Verhalten.

Darstellung: Aus dem ev. bei Wirbeltieren durch Ausspülen von Blutfarbstoffen befreiten Lebergewebe durch vorangehende Verdauung[3]) mit Papain oder Pepsin in neutraler Lösung und Extrahieren des dabei bleibenden, gefärbten und luftgetrockneten Bodensatzes mit Chloroform. Ebenso[7]) bei Weichtieren durch Extrahieren des zerquetschten und über

[1]) Dastre u. Floresco, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 398 [1899]; Journ. de Physiol. et de Pathol. génér. **1**, 111 [1899].
[2]) Mac Munn, Proc. Roy. Soc. **64**, 436 [1899].
[3]) Dastre u. Floresco, Arch. de Physiol. [5] **10**, 288 [1898]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **127**, 932 [1898].
[4]) Mac Munn, Proc. Roy. Soc. **35**, 132, 370 [1883].
[5]) Newbigin, Quart. Journ. of microscop. Sc. **41**, 391 [1899].
[6]) Dastre u. Floresco, Recherches sur les matieres colorantes des foie et de la bile. Paris.
[7]) Palladino, Biochem. Zeitschr. **28**, 56 [1910].

H_2SO_4 im Vakuum getrockneten Leberpulvers mit Chloroform. Zweckmäßigerweise werden die wasserlöslichen Anteile (s. unten) zuerst entfernt.

Physikalische und chemische Eigenschaften der gelbgefärbten Lösung: Durch Essigsäure entsteht keine Veränderung. Durch alkoholische Natronlauge Niederschlag, im Überschuß des Alkali löslich. Gallenfarbstoffreaktion versagt. Mit alkoholischer Jodlösung auf die Alkohollösung: Umschlag von Gelbrot zu Dunkelrot. Schwefelwasserstoff hellt das Rot wieder zu Gelb auf. Durch Hitze oder Luft keine Farbenänderung. Der Rückstand des Chloroformextraktes ist unverändert löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Äther. Es ist eisenarm[1])[2]) (Hund, Octopus, Sepia) bzw. auch eisenfrei (Aplysia limacina)[2]). Spektroskopisch verschiedenes Verhalten: Für Hund deutlicher Streifen im Rot, diffuse Absorption im Violett; für Sepia: kontinuierliches Spektrum ohne Streifen; für Octopus: 4 Streifen und zwar 1. sehr scharf und deutlich im Rot; 2. schwächer im Orange; 3. und 4. im Grün. Vielleicht liegt hier eine Mischung mit jenem „Enterochlorophyll" resp. Hepatochlorophyll[1]) bei Helixarten (Auster, Mytilus, Pecten und Octopus[3])] vor, das ebenfalls 4 Absorptionsstreifen zeigt[4])[5]).

Sog. Ferrin.[1])[2])

Diejenige farbige Substanz (bzw. Substanzen), die aus Lebern (Vertebraten, Crustaceen Lamellibranchiern, Cephalopoden) in wässerige Extrakte übergehen.

Darstellung: Durch Verdauung der zerkleinerten blutfreien Lebermasse mit Papain und Sammeln der eiweißfreien wässerigen Lösung[1]) oder durch Extraktion eines getrockneten Leberpulvers mit leicht sodaalkalischem Wasser (die Angaben beziehen sich nicht auf Helixarten).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die wässerige Lösung enthält gelbgefärbte eisenhaltige Eiweißkörper. Mineralsäuren und Essigsäure erzeugen einen im Säureüberschuß unlöslichen Niederschlag. Durch Alkalien keine Fällung, kein Farbenumschlag. Mit salpetriger Säure entsteht keine Farbenreaktion, sondern nur ein weißer Niederschlag. Erwärmen, Luftverdünnung, Vakuum, Oxydationsmittel verändern den Farbstoff nicht. Der Rückstand der wässerigen Lösung ist eisenreich; er ist wieder löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform oder Alkohol. Die Lösungen geben ein kontinuierliches Spektrum ohne charakteristische Streifen. Es ist wahrscheinlich, daß hier ein vielleicht nur gefärbtes zusammengesetztes Protein vorliegt.

3. Sog. Hämochromogen der Leber.[1])

Vorkommen: In der Leber und im Lebersekret mancher Helixarten; vermutlich identisch mit einem von Sorby[6]) im Darm und Leberausfuhrgang bei Helix asperta gefundenen Farbstoff (höchst wahrscheinlich identisch mit Hämochromogen aus Hämoglobin).

Darstellung aus dem Wasserextrakt: Durch Adsorption von Tierkohle. Sammeln der Tierkohle und Extrahieren mit alkalischem Wasser. In frischer Lösung 2 Absorptionsstreifen zwischen D und F (nach Sorby der erste scharf begrenzt und dunkel an der Grenze von Gelb und Grün, der andere schwächer zwischen Blau und Grün). Die Bänder liegen bei 59—62 und 68—72 in einer Skala, in der $D = 50$, die Strontiumlinie bei 105 und der Abstand beider in 55 Teile geteilt ist[1]). Starker Säurezusatz bringt die Streifen zum Verschwinden. Reduktion mit Schwefelammonium verändert nicht. Durch Luft und O_2-Behandlung erfolgt keine Veränderung des Spektrums (durch Oxydation mit $KMnO_4$ Oxydation mit Spektralveränderung, durch nachträgliche Reduktion tritt das Spektrum des echten Hämatins auf)[6]). Das Leberhämochromogen enthält ungefähr 0,45 mg Fe in 1 g.

---

[1]) Dastre u. Floresco, Arch. de Physiol. [5] **10**, 288 [1898].
[2]) Palladino, Biochem. Zeitschr. **28**, 56 [1910].
[3]) Mac Munn, Proc. Roy. Soc. **64**, 436 [1899].
[4]) Dastre u. Floresco, Recherches sur les matieres colorantes des foie et de la bile, Paris.
[5]) Dastre u. Floresco, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **128**, 398 [1899]; Journ. de Physiol. et de Pathol. génér. **1**, 111 [1899].
[6]) Sorby, Quart. Journ. of microscop. Sc. **16**, 76 [1876].

Helicorubin.[1]

Vorkommen: Im Sekret der Verdauungsdrüsen und in dem orangeroten Verdauungssaft der Weinbergschnecken (Helix pomatia).

Darstellung einer Lösung durch Koagulieren des Darmsaftes auf dem Wasserbad und Extrahieren des Farbstoffes mit Wasser.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Unlöslich in siedendem oder kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Terpentinöl, Olivenöl; löslich in Wasser. Der Farbstoff wird von Eiweißkoagulat sehr fest zurückgehalten. Eine genaue spektroskopische Analyse der wässerigen, künstlichen Helicorubinlösung liegt nicht vor. Spektroskopisch finden sich in dem genuinen, gefärbten Saft bei alkalischer Reaktion 2 Bänder zwischen *D* und *E*, das erste sehr dunkel, das zweite dicht vor *E*. NaOH oder Schwefelammon ändern an dem Spektrum nichts. Die Bänder sind in neutralisierter Lösung verwaschen. Dieser Körper ist anscheinend mit dem Leberpigment der gleichen Helixart nicht identisch, doch sind die Angaben über die Leberpigmente (untersucht wurden nur Gemische) zu Vergleichszwecken zu ungenau.

Farbstoffe der Purinreihe.

Weiße Farbstoffe in den Flügeln von Lepidopteren (Pieriden) sind als Harnsäure, im Integument von Capitelliden usw. als Guanin erkannt[2].

Lepidotsäure[3][4] [Lepidopterinsäure[5]], Lepidoporphyrin.[4]

Definition: Gelber Farbstoff von saurem Charakter, der sich als ein Derivat bzw. Kondensationsprodukt der Harnsäure erweist.

Vorkommen:[3][4] Als gelbes Pigment zwischen den Chitinlagen in den Flügeln mancher gelber Pieriden: Gonopteryx rhamni, Terias lisa, Colias fieldii, Colias edusa, Callidryas argenta, Delias Eucharis, Euchloe cardamnies, ein grüner Farbstoff = Lepidopterinsäure[5]) bzw. Acide lepidoptérique in den grünen Schmetterlingsflügeln von Parthenos gambrisius, Hesperia-, Noctua- (Halias-), Geometra- (Larentia, Cidaria) und Sphingidaarten (Ino).

Darstellung der gelben Lepidotsäure: Vorbehandeln mit heißem Alkohol und Äther, dann mit heißem Wasser. Nach Abkühlen erfolgt amorphe Abscheidung aus der wässerigen Lösung. Besser durch Extrahieren mit verdünntem Alkali, fällbar aus der Lösung mit verdünnter Essigsäure. Zusammensetzung: 38,13% C, 3,47% H, 37,11% N, 21,29% O. Mol.-Gewicht aus einer Silberverbindung zu 152,3—151,2 berechnet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorphes gelbes Pulver. Ausbeute aus 1 Falter etwa 1 mg, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, organischen Solvenzien, kaltem Wasser, verdünnten Mineralsäuren, löslich in Alkalien, NH_3, Alkalicarbonaten und heißem Wasser. Die heiße Lösung in Wasser zeigt grüne Fluorescenz, die nach Zusatz von NH_3 und Chlorzink oder Cadmiumjodid noch stärker blau wird. Reagiert stark sauer. Zeigt kein charakteristisches Spektrum außer diffuser Absorption im Violett. Lösungen und trockne Substanz (amorph, orangefarben) sind licht- und luftbeständig. Schwermetallsalze fallen aus Lösungen jeder Art. Durch $AgNO_3$ entstehen wasserunlösliche Silbersalze, ohne Reduktion von $AgNO_3$ beim Kochen. Silbersalze beim Kochen oder Trocknen leicht zersetzlich. Konz. HNO_3 löst. Der Abdampfrückstand der Lösung gibt Murexidprobe. Vorsichtiges Erwärmen mit verdünnter HNO_3 spaltet Harnsäure ab, nachdem zuerst ein gelatinöser, orangefarbiger Niederschlag in der heißen wässerigen Lösung entsteht. Nach kurzem Kochen mit HCl wird Harnsäure, nach längerem Kochen Harnstoff neben nicht identifizierten, krystallinischen Zersetzungsprodukten abgespalten. Durch Erwärmen im offenen Gefäß mit 15—20 proz. H_2SO_4 erfolgt langsame Umwandlung in eine gelöste, purpurfarbige Substanz = Lepidoporphyrin[4]). Löslich in konz. und starker Schwefelsäure, fällbar in roten Flocken durch Verdünnung mit

---

[1]) Krukenberg, Vergleichend physiol. Studien **2**, II, 63 [1882].
[2]) Vgl. hierzu die Angaben über rote Farbstoffe im Schuppenpigment bei Vanessenarten.
[3]) F. G. Hopkins, Chem. News **60**, 57; Proc. Chem. Soc. **5**, 117 [1889]; Proc. Roy. Soc. **52**, 93 [1892]; **57**, 5 [1894].
[4]) F. G. Hopkins, Philosophical Transactions **186**, 661 [1894].
[5]) Griffiths, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 958 [1892].

Wasser. Unlöslich in kaltem oder heißem Wasser, Alkohol, Äther usw., nicht ganz unlöslich in verdünnter Mineralsäure. Löslich in Alkalien unter bald fortschreitender Zersetzung, löslich in konz. H_2SO_4. Die Schwefelsäurelösung zeigt 2 Absorptionsbänder: 1. zwischen D und E bei $\lambda = 560—530\ \mu\mu$; 2. bei F $\lambda = 518—491\ \mu\mu$. Dem künstlichen Lepidoporphyrin ähnlich oder nahestehend ist das frischrote Pigment von Deliasarten. Es zeigt die gleichen Eigenschaften. Lepidoporphyrin enthält Harnsäure. In seinen Eigenschaften ihm gleich ist ein gelbes bis gelbrotes Kondensationsprodukt, das aus Harnsäure mit H_2SO_4 (2 g + 20 ccm H_2O + 5 ccm konz. H_2SO_4) 3 Stunden lang im Rohr auf 190—195° erhitzt entsteht.

Acide lepidopterique.[1])

Darstellung der grünen Lepidoptersäure: Durch Extrahieren der mit heißem Alkohol und Äther vorbehandelten Schmetterlingsflügel mit heißem angesäuerten Wasser und Fällen des darin gelösten Farbstoffes durch Einengen. Reinigung durch wiederholtes Lösen und Fällen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Grüner amorpher Körper. Zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2O_{10}$. Leicht löslich in Alkalien, fällbar durch Säuren. Ein Silbersalz $C_{11}H_{10}N_8O_{10}Ag_2$ krystallisiert als seidenglänzende farblose Nadeln, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Der grüne Farbstoff ist außer in heißem Wasser und in Alkalien (unter Salzbildung) unlöslich. Durch längeres Erhitzen mit Wasser zerfällt er in Harnstoff, Alloxan und CO_2. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure entsteht u. a. Harnsäure.

Anhang zum Schuppenfarbstoff der Pieriden.

Bei *Rhodocera Rhamni*[2]) kommen nach Urech zwei Farbstoffe vor, ein weißer resp. farbloser Stoff und ein gelblicher Farbstoff. Nur dieser geht beim Erwärmen mit Wasser mit grüner Farbe in Lösung. Beim Erkalten der Lösung erfolgt Abscheidung einer gelblich gefärbten, krümeligen Substanz. Der weiße Körper ist in angewärmtem Wasser relativ schwer löslich. Beim Behandeln mit heißem Wasser gehen beide Schuppenfarbstoffe in Lösung. Bei *Colias* gelingt es, die weiße Substanz bereits mit kaltem Wasser in Lösung zu bringen und von der gelben zu trennen. Der gelbe Farbstoff wird mit konz. Schwefelsäure rasch rot, dann braun, zuletzt schwärzlich.

Die hellgelben und orangeroten Farbstoffe von *Anthocharis* werden in warmem Wasser gelöst. Die schwarzen Farbstoffe sind wasser-, säure- und alkaliunlöslich. Gelbe Schuppen von Pieris brassica färben heißes Wasser gelblich, nicht grün; die weißen Schuppenpigmente sind schwerer löslich. Ebenso geben gelbe Schuppen von Papilio Machaon, von Lycaeniden gelbliche bis gelblichgrüne Farbstoffe, die braunroten von Vanessen einen bräunlichen Farbstoff an heißes Wasser ab.

Auch in den ganz entschuppten Flügeln der Chrysalide Pieris brassica ist noch ein grünlicher Farbstoff enthalten[3]), der in Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Lösung geht (vielleicht mit einem anderen Körper als Vehikel oder in Verbindung mit diesem). Beim wiederholten Eindampfen der Lösung wird der Farbstoff unlöslich. Bei starkem Erwärmen der Lösung oder nach Alkalizusatz in der Kälte verschwindet die grüne Farbe. Durch konz. HNO_3 wird die grüne Flügelsubstanz über Violett und Rot zuletzt gelb. Es ist denkbar, daß dieser grüne Farbstoff die Muttersubstanz des Schuppenfarbstoffes ist.

Mit Rücksicht auf die Feststellung einer Vielzahl von Lepidopteren-Flügel- und Schuppenpigmenten sind an der Einheitlichkeit der von Hopkins dargestellten Lepidoptersäure Zweifel ausgesprochen[4]), da ja bei einer Extraktion der gesamten Flügel mit heißem Wasser alle Farbstoffe gemeinsam herausgelöst werden, mithin die durch den positiven Ausfall der Murexidprobe nachgewiesene Harnsäure bzw. Purinkomponente kein konstitutioneller Anteil, sondern nur eine Beimischung eines mitgelösten Xanthins usw. sein konnte.

---

[1]) Griffiths, Comp. rend. de l'Acad. des Sc. **115**, 958 [1892].
[2]) Urech, Zool. Anzeiger **15**, 299 [1892].
[3]) Urech, Zool. Anzeiger **15**, 281 [1892].
[4]) v. Linden, Archiv f. d. ges. Physiol. **98**, 1 [1903].

Sonstige Schuppenfarbstoffe der Schmetterlinge.[1]

Über das zeitliche Auftreten der Schuppenfarbstoffe s. bei Urech[2]).

Die überwiegende Zahl der Schuppenfarbstoffe der Lepidopteren ist in ihrer chemischen Natur und Gruppenzugehörigkeit unaufgeklärt. Die bei den Pieridenfarbstoffen beobachtete Murexidreaktion ist sonst nicht vorhanden. Sogar für die oben S. 355 beschriebenen Farbstoffe ist die Zugehörigkeit zu einer Gruppe komplexer Harnsäureverbindungen bezweifelt worden [s. oben S. 356 sub. l. c.[4])]. Über die Löslichkeit der Farbstoffe ist folgendes bekannt:

Die schwarzen Farbstoffe sind in Wasser unlöslich, höchstens unter Veränderung (Nitrierung?) in konz. HNO_3 mit oliven-umberbrauner Farbe löslich, bei einigen Spezies auch in konz. HCl löslich.

Braune Pigmente sind bei allen Spezies in Wasser unlöslich, fast immer löslich in HCl, besser in HNO_3. Einzelne braune Farbstoffe der Nymphalidenspezies sind auch wasserlöslich.

Rotorange Pigmente sind bei den Vertretern der Pieriden, Lycaeniden, Nymphaliden, Zygaeniden, zum Teil auch der Papilioniden in Wasser löslich, bei Sphingiden-, Arctiden-, Bombyciden-, Saturniden-, Geometriden- und Noctuenarten (außer bei Katakala) wasserunlöslich. Dagegen sind diese Farbstoffe alle oft unter Farbenwechsel nach Gelb in HCl löslich. NH_3 färbt wieder orangerot. Entsprechend orangerot löst NH_3 das rotorange Pigment von Papilioniden, Sphingiden, Zygaenen, Arctiden, Saturniden, weniger bei Nymphaliden, gar nicht bei Katakala der Noctuen.

Gelbes Pigment besitzt bei allen jenen Spezies, bei denen das orangerote Pigment in Wasser löslich ist, die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie dieses. Nur der dem Gelb genäherte Farbstoff besonders an den Flügelunterseiten der Vanessenarten ist unlöslich. Das gelbe Pigment ist fast immer in HCl löslich, NH_3-Zusatz vertieft die gelbe Nuance.

Grüne Pigmente sind wasserlöslich bei Pieriden, Lycaeniden und Geometriden, wasserunlöslich bei Atychia pruni und Papilio Eyrymedes. HCl nimmt aus den grünen Pigmenten einen gelblichen Farbstoff auf.

Violettblaue Farben, weit verbreitet bei Lycaeniden, Nymphaliden, Zygaeniden und Heteroceren, sind Interferenzfarben. Ein wirkliches bläuliches Pigment bei Smerinthus ocellata ist in Wasser und HCl unlöslich.

Farbstoffe der Netzhaut.

Sehpurpur.

Definition:[3]) Roter bis violetter Farbstoff nicht bekannter Zusammensetzung und Natur, der sich im Dunkelaufenthalt in den Außengliedern der Stäbchen der Retina anhäuft, im Licht gebleicht wird, im Dunkeln aber regeneriert.

Vorkommen: In der Netzhaut aller Wirbeltiere[3]), wohl entgegen Angaben Kühnes[4]) auch bei Fledermäusen (Vesperugo noctula, V. pipistrellus[5]), Plecotus auritus, V. Kuhlii[6]), Tagvögeln[4]) und Nachtvögeln[7]), Hühnern, Tauben[8])[9]), vermutlich auch bei Avertebraten[10]), (Cephalopoden). Reptilien lassen als Träger von Zapfenretina mit einigen Ausnahmen [Hemidactylus verrucolatus, Ascalabotes fascicularis[6]), Alligator lucius[11])] den Sehpurpur vermissen. Neugeborene Kaninchen sind sehpurpurfrei. Beim Menschen ist Sehpurpur schon im 7.—9. Fötalmonat vorhanden.

---

[1]) Urech, Zeitschr. f. wissensch. Zool. **57**, 306 [1894].

[2]) Urech, Zool. Anzeiger **14**, 466 [1891]; **15**, 284 [1892].

[3]) Boll, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. v. 3. Nov. 1876. — Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 515 [1878]. Zahlreiche Abhandlungen in Bd. 1—4. Zusammenfassung dieser Forschungsergebnisse in Hermanns Handbuch der Physiologie **3**. Chemische Vorgänge in der Netzhaut: s. diese.

[4]) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **4**, 280 [1884].

[5]) Trendelenburg, Archiv f. Physiol. u. Anat. **1904**, Suppl., S. 228.

[6]) Krause, Internat. Monatsschr. f. Anat. u. Physiol. **12**, 46 [1895].

[7]) Kühne, Zeitschr. f. Biol. **32**, 21 [1895].

[8]) Trendelenburg, Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorgane **37** [1904].

[9]) Heß, Archiv f. Augenheilk. **57**, 298 [1907].

[10]) Heß, Archiv f. d. ges. Physiol. **109**, 393 [1905]; Centralbl. f. Physiol. **16**, 91.

[11]) Abelsdorf, Archiv f. Physiol. u. Anat. **1898**, 155.

Darstellung[1][2]) von Lösungen (gültig für Frosch-, Bley-, Vogel- und Kaninchenaugen). Die Netzhäute werden aus den Augen der im Dunkeln gehaltenen Tiere nach Entbluten und Waschen der Augen mit NaCl pigmentfrei herauspräpariert und in 2 proz. Gallenlösung gebracht. Die filtrierten und eingetrockneten Reste geben ein Material, das in Wasser stets klar löslich ist. Zur Blutbefreiung verwendet Kühne die Fällung der Gallen-Sehpurpurlösung mit $MgSO_4$ im Überschuß. Der Niederschlag wird nach Waschen mit gesättigter $MgSO_4$-Lösung in Wasser gelöst. Für Kaninchen gilt die sog. Alaunmethode Kühnes: die hinteren, sauber präparierten Abschnitte der Dunkelaugen kommen für 3—4 Stunden in 4 proz. Alaunlösung. Nach dieser Fixation werden die Netzhäute abgehoben, in Wasser für 1 Stunde gewaschen, für 2 Stunden in 10 proz. NaCl verbracht, dann in wenig 4 proz. Lösung von Natrium glycocholicum gelöst. Auch diese Lösung liefert nach Eintrocknen ein Pulver, das jederzeit in Wasser klare Lösungen liefert. Alle Prozeduren sind bei Abschluß von Tageslicht bei Natriumlicht auszuführen. Die Lösungen lassen sich durch Sättigen mit NaCl oder etwas Hydroxylamin unbeschränkte Zeit konservieren.

Natur des Lösungsvorgangs: Die Galle bzw. die sodaalkalische Lösung von gallensauren Salzen ist das einzige Lösungs- bzw. Extraktionsmittel für Sehpurpur. Offenbar wird durch die Galle ein den Sehpurpur tragendes Vehikel in Lösung gebracht und gehalten. Da die Totenstarre[3]) und die Behandlung der Augen mit Schwermetallsalzen diese Gallenextraktion verhindert, die Lösung der Starre durch Behandeln mit 10 proz. NaCl wieder Extrahierbarkeit verleiht[3]), so kann (?) der Purpur an ein proteinartiges, jedenfalls aber an kolloidales Substrat gebunden oder geheftet sein. Der Sehpurpur ist nicht diffusibel[4]) und fällt nach Dialysenbeseitigung der Cholate mit Eiweiß als purpurfarbige, krümelige Masse aus. Über seine Existenz als „Suspensionskolloid" in der Lösung der Galle, oder in Toluidendiamin bzw. dessen Acetat[5]) liegen keine sicheren Angaben vor. Ultramikroskopische Untersuchungen durch Raehlmann[6]) haben die Frage nicht beantwortet.

Über das Verhalten des Sehpurpurs in den Netzhäuten, über das Vorkommen in der Tierreihe unter wechselnden physiologischen Bedingungen, kurz über alle in das Gebiet der Physiologie der Netzhautveränderungen durch Licht usw. schlagende Fragen s. bei Garten[7]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Die Farbe der Lösungen von Sehpurpur ist purpurrot, klar. Der Purpur der Fische zeigt in der Netzhaut und in Lösung eine mehr bläuliche Färbung. Er zeigt keine Fluorescenz. Nur im ultravioletten Licht fluoresciert ungebleichter Purpur[4]) bläulichweiß.

Die Farbe wird in Lösungen, sowie in frischen oder getrockneten, noch rot gefärbten Netzhäuten über Rot, Orange, Gelb und Chamois durch Licht, Wärme und chemische Agenzien bisweilen zur Farblosigkeit gebleicht (s. unten). Indifferent im Dunkeln verhalten sich gegen die Purpurfarbe von organischen Lösungsmitteln: Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Ölsäure, Canadabalsam und Bergamottöl. Die Farbe verändert sich nicht durch Ammoniak, kohlensaures Alkali, CO_2, CO, Borsäure, HCN, KCN, As_2O_3, H_2S, $(NH_4)_2S$, $Na_2S_2O_3$, $NaNO_2$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $FeCl_2$, H_2O_2, O_3, Santonsäure und santonsaures Natron, Osmiumsäure und Kaliumpermanganat. Die Resistenz gegen Oxydationsmittel wie Osmiumsäure und Kaliumpermanganat ist von Dreser[5]) widersprochen. Ferner stabil gegen starke Salzlösungen, Fäulnis und Trypsinverdauung[3]). Augenblicklich oder sehr schnell bleichen Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Chloroform, langsamer Kohlenstofftetra- und -dichlorid, Terpentinöl, Aceton, Essigäther, Aldehyd, ätzende Alkalien, Baryt und Kalkhydrat, starke Mineralsäuren und organische Säuren. Bei den Säuren hängt die Bleichungsdauer von den absoluten Säurekonzentration ab. 5 proz. HCl bleicht in 15 Minuten, 0,5 proz. HCl beginnt nach 30′, 0,1 proz. HCl nach 60′ zu bleichen. Die Farbe ist erst nach 24 Stunden verschwunden. 2,5 proz. Oxalsäure bleicht sofort, 2,5 proz. Essigsäure erst nach 24 Stunden, starke Milchsäure färbt sofort gelborange, 1 proz. Milchsäure und 1 proz. Essigsäure entfärben nicht. SO_2 bleicht schnell. Der Purpur wird leicht (zerstört?) gebleicht durch Cl, NO_2, HClO und dessen

---

1) Kühne, Zeitschr. f. Biol. **32**, 21 [1895].
2) Trendelenburg, Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorgane **37**, [1904].
3) Ayres, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **2**, 444 [1882].
4) Ewald u. Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 370ff. [1878].
5) Dreser, Zeitschr. f. Biol. [N. F.] **4**, 23.
6) Raehlmann, Zeitschr. f. Augenheilk. **17**, 1 [1907].
7) Garten, Handbuch der Augenheilkunde (Graefe-Saemisch). 2. Aufl. 1908. 1. Teil, 3. Bd., 12. Kap. Anhang. S. 146ff.

Salze, unterschweflige Säure, schwefligsaures Natron, Brom, Jod, Chlorzink, $PtCl_4$, $AuCl_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, Salicylsäure, Thymol, Furfurol.

Veränderung durch Wärme: In der gefärbten Netzhaut von Dunkelfröschen erfolgt Entfärbung bei 76° C ohne Gelbfärbung. Temperaturen unter 76° entfärben nach entsprechend längerer Zeit. Bei Temperaturen zwischen 65—70° geht die langsame Bleichung über in gelb gefärbte Zwischenfarbe. Salzzusatz verändert die Bleichungstemperatur nicht. Unterhalb 52° verändert sich die Purpurfarbe nicht. In Gallenlösung erfolgt sofortige Entfärbung bei 72°, nach 2′ bei 70°, nach 3′ bei 66°, nach 10′ bei 63°, nach 30′ bei 54—53° unter Gelbwerdung der Farbe, bei 50° nach mehreren Stunden keine Veränderung. Temperaturen über 63° entfärben die Lösung rascher als die frische Netzhaut. Zusatz von Alkalisalzen der Säuren, die bei niederer Konzentration nicht entfärben, beschleunigen die Bleichung durch Wärmesteigerung. Z. B. eine Gallenlösung, für welche die obengenannten Temperatureinflüsse gelten, wird nach Zusatz von Soda zu 4% Gesamtgehalt schon nach 2′ bei 60°, nach 4′ bei 47°, nach 10′ bei 45° ganz entfärbt. Eine Spur NH_3-Zusatz veranlaßt Entfärbung nach 2′ bei 53°, 30′ bei 44°. Die noch schädigende Temperatur ließ sich aber nie unter 40° herabdrücken. Durch Spuren von Essigsäure erfolgt Entfärbung nach 5′ bei 42°, momentan bei 53°. — Einfluß der Wasserentziehung. Vollkommen im Vakuum getrocknete Sehpurpurpräparate sind gefärbt, Entfärbung erfolgt bei 70° erst nach 10′, Farbenumschlag in Rot, nach 1 Stunde in Orange. In Glycerin erfolgt bei 65° nach 2—3 Stunden keine Veränderung, bei 75° nach 30′ farblos. Die durch Erwärmen gelb oder farblos gewordenen Netzhäute regenerieren im Dunkeln keinen Sehpurpur.

Verhalten gegen Licht[1]). Bei Beleuchtung durchläuft die Purpurfarbe bis zur totalen Bleichung eine Farbenskala durch Rot, Rosa, Orange, Chamois, Gelb, Hellgelb. Während die Gelbfärbung bei Beleuchtung der Netzhäute allerdings langsam verschwindet, bleibt die Gelbfärbung in der Lösung bestehen. Die Fluorescenz des Purpurs im ultravioletten Licht nimmt im Verlauf der Beleuchtung ab; nach völliger Ausbleichung bleibt grünlichweiße Fluorescenz[2]). Über die Fluorescenz der Dunkelnetzhaut im Auge im Vergleich zur beleuchteten Netzhaut siehe Himsted und Nagel[3]). Die Bleichungszeit[4]) wird durch Abkühlen auf 0° nicht beeinflußt. Temperaturen um 40° beschleunigen die Lichtbleiche in Netzhäuten und Purpurlösungen. Durch Vorerwärmung von 45° bis an den Zersetzungspunkt des Purpurs im Dunkeln wird die Lichtempfindlichkeit sehr gesteigert. Sauerstoff wirkt an der Lichtbleichung nicht mit. Bei der Lichtwirkung entstehen je nach der Qualität des bleichenden Lichtes verschiedene Farbentöne, ehe der Netzhautpurpur ganz ausgebleicht ist. Die verschiedenen Lichtqualitäten bleichen frische feinste Netzhäute verschieden schnell und qualitativ verschieden. Im Interferenzspektrum geprüft, sind Netzhäute, im Gelbgrün und Gelb befindlich, hellgelb geworden, Netzhäute im kurzwelligen Spektrumanteil sind in der gleichen Zeit hellrötlich-chamois. Nach Nagel und Piper bleicht der Sehpurpur in der Netzhaut in gleicher Weise, aber verschieden schnell im Rotorange, Grün und Blau. Die Widersprüche sind dahin aufgeklärt, daß der Bleichung, besonders wenn sie nur bis zum Sehgelb fortgeschritten ist, eine Regeneration gegenübersteht[5]). Der Einfluß verschiedener Wellenlängen des bleichenden Lichts auf die Netzhautfarbe ist durch rasche Sehpurpurregeneration vorgetäuscht. Die Bleichungsgeschwindigkeit[6]) im monochromatischen Licht (geprüft an Purpurlösungen von der Froschnetzhaut) steht im folgenden Zahlenmaß: Der Wert für Natriumlicht bei $\lambda = 589\,\mu\mu = 1$ gesetzt gibt das Zahlenverhältnis für $\lambda = 589\,\mu\mu$; $\lambda = 542 : 3{,}40\,\mu\mu$; $\lambda = 530 : 3{,}62\,\mu\mu$; $\lambda = 519 : 3{,}45\,\mu\mu$; $\lambda = 509 : 3.09\,\mu\mu$; $\lambda = 491 : 1{,}69\,\mu\mu$; $\lambda = 474 : 0{,}975\,\mu\mu$; $\lambda = 459 : 0{,}299\,\mu\mu$.

Frischer Netzhautpurpur oder in Galle gelöster Sehpurpur gibt kein scharfes Absorptionsspektrum[7-11]). Rotes und violettes Licht werden gut durchgelassen, die dazwischen-

---

[1]) Ewald u. Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 185. 395 [1878].
[2]) Ewald u. Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 169 [1878].
[3]) Himsted u. Nagel, Festschrift der Universität Freiburg 1902.
[4]) Ewald u. Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 370ff. [1878].
[5]) Garten, Handbuch d. Augenheilkunde (Graefe-Saemisch). 2. Aufl. 1908. I. Teil, 3. Bd. 12. Kap. Anhang. S. 146ff.
[6]) Trendelenburg, Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorgane **37** [1904].
[7]) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **3**, 266 [1880].
[8]) Kühne u. Sewall, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **3**, 221 [1880].
[9]) König, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin **30**, 577.
[10]) Köttgen u. Abelsdorf, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin **38**, 921.
[11]) Garten, Handbuch der Augenheilkunde (Graefe-Saemisch). 2. Aufl. 1908. I. Teil, 3. Bd. 12. Kap. Anhang S. 146ff.; Archiv f. Ophthalmol. **63**, I, 112 [1906].

liegenden Strahlen annähernd gleichmäßig absorbiert, mit einem Maximum im Gelbgrün zwischen D und E. Genauer gemessen[1]), liegt das Absorptionsmaximum für Säugetier-, Vögel- und Amphibienpurpur bei $\lambda = 500\,\mu\mu$ im Blaugrün, für Fischsehpurpur bei $\lambda = 540\,\mu\mu$ [2]).

Sehgelb[3]) ist ein gelb gefärbtes Produkt, das durch die Wirkung der chemisch aktiven Lichtstrahlen während des Bleichungsvorganges entsteht; es stellt einen Körper dar mit anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Das Sehgelb entsteht sehr rasch aus Sehpurpur, ist äußerst lichtbeständig. Es zeigt im ultravioletten Licht nur geringe Fluorescenz. Es wird durch Licht nur langsam in das grünlichweiß fluorescierende „Sehweiß" verwandelt. Es ist wahrscheinlich, daß auch alle Bleichungen durch chemische Agenzien über das Stadium des Sehgelbes führen. Es entsteht auch im Dunkeln aus Sehpurpur mit Chlorzink und Essigsäure.

Die früher bestrittene Existenz als chemisches Individuum[4]) [5]) [6]) ist durch Garten [2]) widerlegt, denn mit dem Entstehen des Sehgelbs (in Netzhäuten oder in Gallenlösung) erfolgt eine Verschiebung der spektralen Absorptionsmaxima[7]). Es nimmt die Absorption[2]) im violetten Spektralende zu, im Gelbgrün und Grün hingegen ab. Die Zunahme erstreckt sich im violetten Ende bis $\lambda = 440\,\mu\mu$, eine Aufhellung im Grün liegt bei $\lambda = 502\,\mu\mu$. Veränderungen im langwelligen Teil bei $\lambda = 587\,\mu\mu$ haben nicht statt. Geprüft sind daraufhin der Purpur von Bley, Eule und Kaninchen. Genaue Zahlen: Vor der Bleichung für Bley (Abramis brama): Starke Absorption im Grün bei $\lambda = 536\,\mu\mu$; maximal. Ein zweites Maximum im Violett, dazwischen ein Minimum bei $\lambda = 471\,\mu\mu$. Nach der Bleichung zu Sehgelb: Schwinden des Minimums mit gleichmäßiger steigender Absorption bis nach $\lambda = 400\,\mu\mu$. Für Eule: Vor der Bleichung. Maximale Absorption bei $\lambda = 500\,\mu\mu$; ein Minimum bei $\lambda = 440\,\mu\mu$. Für Kaninchen vor der Bleichung: Absorptionsmaximum bei $\lambda = 500\,\mu\mu$; Minimum bei $\lambda = 440\,\mu\mu$, dann wieder Zunahme der Absorption. Nach der Bleichung stets stärkere Absorption bis $\lambda = 447\,\mu\mu$ unter Verschwinden des Minimums, vielmehr gleichmäßig zunehmende Verdunkelung von $\lambda = 600\,\mu\mu$ bis $\lambda = 420\,\mu\mu$. Das Sehgelb ist nach Belichtung auch im lebenden Auge vorhanden[8]).

Andere retinale Farbstoffe.

Ohne genauere chemische Studien sind eine Reihe von Farbstoffen der Retina geblieben[9]). So stehen vielleicht gewisse purpurne Körnchen der Vogel- und Reptilienretina, die sich in den Zapfeninnengliedern finden, und ein gelblich grünes Pigment in den Zapfen von Hühner- und Eidechsenretina den farbigen Ölkugeln nahe, mit denen sie gleichzeitig vorhanden sind. Bei Fröschen findet sich bei Dunkeltieren ein lichtempfindlicher Körper in Form grüner Stäbchen, das sog. Sehgrün oder Chloanopsin[10]). Der Körper, der vermeintlich eine Modifikation des Sehpurpurs ist, ist durch Extraktion nicht darstellbar. Der gelbe Farbstoff, in der Macula lutea[11]) der Menschen und einiger Primaten angehäuft, steht anscheinend den Lipochromen nahe. Bei Wirbellosen sind Retinalpigmente weit verbreitet: u. a. ein purpurner bis violetter Farbstoff in den großen Sehstäben von *Astacus fluviatilis*, von *Lokusta viridissima*[12]), ein rosenroter Stäbchenfarbstoff bei *Cephalopoden*, schwarze und rote Pigmente im Fliegenauge, schwarzviolett bei *Helix pomatia* und bei *Homarus vulgaris*[13]). Am genauesten noch studiert der Cephalopodenfarbstoff; derselbe ist wie Sehpurpur empfindlich gegen verdünnte Säuren, Metallsalze, Alkohol, Glycerin, stabil in 2—30 proz. NaCl-Lösung, Benzol, schwefelsaurem und phosphorsaurem Natron, Temperaturen bis 100° verändern nicht.

[1]) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **3**, 266 [1880].

[2]) Garten, Handbuch der Augenheilkunde (Graefe-Saemisch). 2. Aufl. 1908. I. Teil. 3. Bd., 12. Kap. Anhang. S. 146ff; Archiv f. Ophthalmologie **63**, 1, 112 [1906].

[3]) Ewald u. Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 218 [1878].

[4]) Trendelenburg, Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorgane **37** [1904].

[5]) Köttgen u. Abelsdorf, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin **38**, 921.

[6]) Nagel, Handbuch der Physiologie **3**, I, 98 [1905].

[7]) Ewald u. Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **1**, 370 [1878].

[8]) Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **2**, 69, 89, 215 [1882]; **4**, 280 [1884]. — Abelsdorf, Archiv f. Physiol. u. Anat. **1898**, 155.

[9]) Vgl. bei Kühne, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **2**, 126f. [1882].

[10]) Krause, Internat. Monatsschr. f. Anat. u. Physiol. **12**, 46 [1895].

[11]) Vgl. bei Chevallereau u. Polack, Soc. d'ophthalmol. Paris [2] **7** [1907]; Recueil d'ophthalmol. **1907**, 441, mit ausged. Literatur.

[12]) Chatin, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **25**, 447 [1882].

[13]) Krukenberg, Heidelberger Untersuchungen a. d. physiol. Inst. **2**, 58 [1882].

Gruppe der Harnfarbstoffe.

Urochrom.

Definition: Typischer Farbstoff des normalen und pathologischen Harnes, dem er die normale gelbe bis gelborange Farbe verleiht. Eine Reindarstellung ist bisher nicht gelungen. Die verschiedenen Isolierungsmethoden liefern Produkte von verschiedenen Eigenschaften. Dementsprechend sind auch die Vorstellungen über den chemischen Aufbau bzw. die biologische Provenienz, sowie über die Verwandtschaft zu anderen Farbstoffen und Chromogenen verschieden.

Vorkommen: Im normalen und pathologischen Harn. Vorwiegend untersucht beim Menschen und Pferd[1], angeblich auch im Serum[1].

Darstellung nach Garrod[2][3][4]. Fällen des Farbstoffs aus erwärmtem Harn durch Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ und Versetzen des Filtrates mit 2—3 Vol. abs. Alkohols auf 10 Vol. Harn. Die sich abscheidende Alkoholschicht enthält den Farbstoff, wird mit Wasser verdünnt und erneut mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt. Die wiedergewonnene alkoholische, Farbstoffe enthaltende Schicht wird auf festes $(NH_4)_2SO_4$ gegossen und durch diese Entwässerung bei schwach ammoniakalischer Lösung am Wasserbad eingeengt. Nach Extrahieren mit Essigäther (zur Beseitigung der Indoxylschwefelsäure) wird in Alkohol gelöst, stark eingeengt und mit Äther gefällt. Die Fällung wird mit Äther gewaschen, getrocknet und mit Alkohol gewaschen.

Nach Dombrowski:[5] Der Harn wird mit einer Lösung von Barium- und Calciumacetat in NH_3 (auf 10 l Harn 86 g Ca-Acetat, 53 g Ba-Acetat und 43 ccm 21 proz. NH_3) gefällt. Das Filtrat wird nach Neutralisieren mit CH_3COOH mit einer neutralen Kupferacetatlösung gefällt. Das als grüngraue Fällung gewonnene Kupferurochrom wird abgetrennt, mit H_2S entkupfert, die entstehende Lösung wird mit etwas Baryt im Überschuß versetzt, das Filtrat hiervon durch CO_2 von Baryt befreit, im Vakuum konzentriert, und liefert durch Alkoholfällung ein Barytsalz des Urochroms. Dieses wird in das Silbersalz übergeführt. Verluste sind nicht ausgeschlossen, da offenbar auf Kosten des Urochroms ein Teil des Kupferacetats der ersten Fällung reduziert wird.

Nach Hohlweg[6]: Gewinnung des Farbstoffes durch Adsorption von Tierkohle. Der durch Bariumacetat und Calciumacetat vorgefällte und von Baryt befreite Harn tropft durch eine Schicht von Tierkohle. Nach beliebiger Zeit wird die Tierkohle mit Eisessig extrahiert und das Extrakt bei 40° im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit Äther gefällt. Nach 12 Stunden ist die harzige Fällung erstarrt. Ausbeute 3,1 g aus 25 l.

Quantitative Bestimmung im Harn:[7][8] Durch eine unzureichende colorimetrische Methode mit einer 0,01 proz. Lösung von Echtgelb G, von der 1 ccm auf 18 ccm verdünnt = 0,1% Urochrom sein soll, besser[8] durch Fällung von Urochrom mitsamt den Purinkörpern mit Kupferacetat (nach vorheriger Fällung des Harnes mit $Ba(OH)_2$ und Ba-Acetat). Lösen der Fällung in NH_3 und Bestimmung der Purinkörper durch die Silbernitratfällung. Der Urochromstickstoff = Differenz des N- der Kupferacetatfällung und der Silbernitratfällung beträgt im normalen Harn 0,5% des Gesamt-N. Die Urochrommenge berechnet sich aus dem mittleren N-Gehalt des Urochroms von 11,15% N.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Körpers nach Garrod (sicher nicht einheitlicher Körper!). Amorphes braunes, sehr hygroskopisches Produkt, über H_2SO_4 im Vakuum spröde. In der Kälte ohne Geruch, erwärmt schwach urinös. Enthält kein Fe. Verbrennt unter starker Verkohlung. Leicht löslich in Wasser, rektifiziertem Spiritus, weniger leicht in abs. Alkohol, spärlich in Essigäther, Amylalkohol, Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, nicht ganz unlöslich in Alkohol, Äther bzw. in Alkoholchloroform. Löslich in Alkalien und Säuren, aber darin leicht zersetzlich. Aus der wässerigen Lösung fällbar durch

---

[1] Browinski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **58**, 136 [1908/09].
[2] Garrod, Proc. Roy. Soc. **55**, 394 [1894].
[3] Garrod, Journ. of Physiol. **17**, 441 [1895]; Journ. of Pathol. and Bacteriol. **3**, 103 [1896].
[4] Garrod, Journ. of Physiol. **21**, 190 [1897].
[5] Dombrowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 188 [1907].
[6] Hohlweg, Biochem. Zeitschr. **13**, 199 [1908]; vgl. **13**, 199 [1908] und **13**, 205, 208 [1908].
[7] Klemperer, Berl. klin. Wochenschr. **1903**, 313.
[8] Dombrowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 390 [1908].

Kupfer-Quecksilbersalze, basisches Bleiacetat, Eisenchlorid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure. Nicht fällbar durch essigsaures Quecksilberoxydul. Fast gar nicht durch Quecksilberchlorid. Die wässerige Lösung zeigt kein charakteristisches Spektrum, nur diffuse Absorption an dem violetten Ende des Spektrums. Eine Fluorescenz tritt durch NH_3 + Chlorzink nicht auf.

Zersetzungen erfolgen sehr leicht. Die goldgelbe wässerige Lösung wird beim Stehen oder Erwärmen braun, desgleichen beim Abdampfen; NH_3 verzögert die Zersetzung. Alkalien verändern die Farbe nur in konz. Lösungen; desgleichen Mineralsäuren, nur in starker Konzentration. Durch Erwärmen mit HCl oder H_2SO_4 entsteht Braunfärbung, nach Eindunsten hinterbleibt schwarzer Rückstand, der zum Teil in Wasser mit orange Farbe löslich ist. Nach Abdunsten der wässerigen Lösung ist es kaum löslich in Alkohol, löslich in Chloroform. Der schwarze Rückstand gibt nach Wasserextraktion einen schwarzen Körper an heißen Alkohol, der sich beim Erkalten pulverig absetzt. Der schließlich in Wasser und Alkohol unlösliche Rest des schwarzen Körpers, Uromelanin, ist löslich in NH_3, fällbar in Säuren. Durch Behandeln von Urochrom mit Aldehyd soll Urobilin entstehen (?)[1][2]. Mit Aceton[1]) in alkoholischer Lösung entsteht eine rotgelbe Fällung mit zwei durch einen Schatten verbundenen Absorptionsstreifen $\lambda = 513{,}0$—$491\ \mu\mu$ und $\lambda = 472$—$457\ \mu\mu$. Auf $ZnCl_2 + NH_3$ (?)-Zusatz wandern die Bänder rotwärts. Nach Chloroform- und Wasserzusatz soll das zweite Band in Chloroformlösung, das erste in Wasser übergehen (?).

Physikalische und chemische Eigenschaften des Urochroms nach Dombrowski[3][4]. Zusammensetzung des Cu-Salzes: 36,76% C, 3,56% H, 9,72% N, 2,57% S, 20,10% Cu. Zusammensetzung des Kalksalzes: 36,10% C, 4,41% H, 6,82% N, 2,25% S, 13,99% Ca. Zusammensetzung des Silbersalzes: 22,56% C, 2,40% H, 4,03% N, 1,35% S, 50,06% Ag. Zusammensetzung von freiem Urochrom: 43,42% C, 5,3% H, 10,78% N, 5,89% S, 34,58% O bzw. 45,32% C, 5,26% H, 9,49% N, 5,59% S, 34,34% O. Aus einer Zahl von Salzen im Mittel berechnet: 43,09% C, 5,14% H, 11,55% N, 5,09% S, 35,53% O.

Der freie Körper hat die Eigenschaften einer Säure, färbt Lackmuspapier stark rot, gibt ein in Wasser leicht, in Alkohol unlösliches Ba- und Na-Salz und Silbersalz, eine Kupferoxydulverbindung (durch Fällung mit Kupferacetat aus saurer oder neutraler Lösung). Alle Salze sind amorph. Ferner fällen Bleiacetat, Quecksilberacetat, Eisenchlorid. Fällungen durch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure lösen sich in stark verdünnten Säuren. Keine Fällung durch Jodjodkalium, Jodquecksilberkaliumjodid und durch $HgCl_2$ in wässeriger Lösung. $HgCl_2$ fällt in Alkohol gelöst eine alkoholische Urochromlösung. Goldchlorid und Platinchlorid fällen nicht aus wässeriger oder alkoholischer Lösung. Freies Urochrom ist trocken ein dunkelgelbes Pulver, frisch gefällt leichter in 90 proz. Alkohol löslich als nach Trocknen. Schwer löslich in abs. Alkohol; in Alkohollösung unverändert haltbar. Daraus flockig durch Äther fällbar. Unlöslich in Benzol, Chloroform, Essigäther. Kalte Mineralsäuren ändern die goldgelbe Farbe in Rotbraun nur beim Erwärmen. NH_3 ändert nicht. KOH und NaOH verändern nicht sichtbar, spalten aber schon in der Kälte Schwefel ab. Wässerige Urochromlösungen geben mit NaOH und Nitroprussidnatrium purpurrote Färbung, die über Braunrot schnell verblaßt. Urochrom hat unter eigener Zersetzung stark reduzierende Eigenschaften. Mit Selmis-Reagens ($FeCl_2$-Lösung mit verdünntem Ferricyankali) sofort Berlinerblaubildung. Jodsäure wird zu Jodwasserstoffsäure reduziert. Goldchlorid und Silbernitrat werden nicht reduziert. Spektroskopisch keine Absorptionsstreifen, keine Fluorescenz, auch nicht nach Zusatz von $NH_3 + ZnCl_2$.

Das Silberurochrom setzt sich mit Methyljodid im Überschuß zu einem Ester um. Reaktionsprodukt in Äther, Benzol unlöslich, schwer löslich in Chloroform, leicht löslich in Methylalkohol (so von Jodsilber getrennt). Rückstand der methylalkoholischen Lösung harzige Masse, dunkelgelb, jodfrei, S-haltig; gibt in methylalkoholischer Lösung mit Cu-Acetat eine wasserunlösliche Cu-Verbindung. Bei der trocknen Destillation spaltet sich ein pyrrolartiger Körper ab (kein echtes Hämopyrrol). Wie bei Garrod entsteht durch Hydrolyse mit konz. HCl ein flockiges schwarzes Uromelanin[5], das vollkommen die Eigenschaften der echten Melanine hat (s. diese). Zusammensetzung: 59,16% C, 4,91% H, 9,69% N,

---

[1]) Garrod, Proc. Roy. Soc. **55**, 394 [1894].
[2]) Garrod, Journ. of Physiol. **21**, 190 [1897].
[3]) Bondzynski, Dombrowski u. Panek, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 110 [1905].
[4]) Dombrowsky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **55**, 188 [1907].
[5]) G. B. Dombrowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **62**, 358 [1909].

3,55% S, 22,69% O. Elementarformel: $C_{47}H_{41}N_7SO_{13}$. Schwarze glitzernde Körner, zum Teil löslich in NH_3, daraus durch Ammonsulfat und mit $AgNO_3$ oder $BaCl_2$ fällbar.

Eigenschaften für Urochrom nach Hohlweg[1][2][3]). Zusammensetzung: 40,39% C, 4,85% H, 9,02% N, 6,88% Ca, 4,86% Asche für ein Ca-Salz[2]). 47,58% C, 6,30% H, 9,89% N für freies Urochrom[1]). Das trockne Produkt der Ätherfällung verbrennt unter starker Verkohlung, mit ausgesprochenem Harngeruch. Die Asche gibt Eisenreaktion, enthält Ca, kein Cl. Der Körper ist P- und S-frei (!), Aschengehalt 8,22%. Leicht löslich in Wasser, Eisessig, ziemlich reichlich in Methylalkohol und verdünntem Äthylalkohol, unlöslich in abs. Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Ligroin, Äther, Essigäther, entsprechend dem Körper von Garrod. In wässeriger Lösung entsteht keine Urobilinreaktion. Es fehlt ein charakteristisches Spektrum. Fällbar aus wässeriger Lösung durch $AgNO_3$, Hg-Acetat, Bleiessig, Cu-Acetat, Phosphorwolframsäure, deutliche Fluorescenz nach Zusatz von reinem Acetaldehyd in der Wärme und Zufügen von NH_3 + Chlorzink. In dieser Lösung besteht kein Urobilinspektrum, nur diffuse Absorption vom violetten Spektrumende her.

Urochrom gibt statt positiver Reaktion nach Molisch mit α-Naphthol und konz. H_2SO_4 auch starke Fichtenspanreaktion auf Pyrrol.

Uropyrryl.[2]) Durch Versetzen der wässerigen Urochromlösung mit Brom. Zuerst zähe gelbe Harzmasse, die nach Verreiben mit reinem Wasser erhärtet. Dann von körniger Beschaffenheit. Der Körper zeigt Doppelbrechung. Die Darstellung ist auch ohne Reindarstellung von Urochrom möglich. Zusammensetzung: 35,12% C, 3,80% H, 38,18% Br, 8,10% N, 14,80% O. Hellgelbe Substanz, löslich in heißem Wasser, etwas löslich in abs. Alkohol, unlöslich in Chloroform, Amylalkohol, Phenol, Benzol. Löslich in mäßig starken Alkalien, daraus fällbar die Essigsäure. Die nahezu neutralen Lösungen werden gefällt durch: Cu-Acetat, Cu-Sulfat, $FeCl_2$, neutrales Pb-Acetat. Erhitzen mit Zinkstaub oder Kalkhydrat liefert sehr viel Pyrrol. Der dem Bromprodukt zugrunde liegende Kern ist S-frei und wird willkürlich als Uropyrryl bezeichnet[2]), das bromierte Produkt als Bromuropyrryl.

Das Rohurochrom (ebenso wie das bereits durch Bromoxydation entstehende gebromte Uropyrryl) wird durch Bromüberschuß besonders in der Wärme weiter zerstört[2]). In wässeriger Lösung befinden sich dann u. a. Oxalsäure und eine in Äther leicht, in Wasser schwer lösliche Säure; nicht bis jetzt identifiziert. Dieselbe spaltet noch leicht Pyrrol ab. Bei der intensiven Bromierung hinterbleibt ein wasserunlöslicher Sirup, der u. a. Bromanil enthält.

Unreine Urochrome bzw. Spalt- und Abbauprodukte des Urochroms.

Unter dieser Bezeichnung müssen die von älteren Autoren beschriebenen Harnfarbstoffe zusammengefaßt werden, die heute von untergeordneter Bedeutung sind. Der Vollkommenheit halber seien die Namen angeführt. Das

Urochrom nach Thudichum[4][5][6]), das durch Luftoxydation und durch Säurehydrolyse in Uromelanin übergeht. Dieses geht durch Fraktionierung mit Äther in Omicholsäure und Uropitin über.

Urian und **Urianin**[7]) nach Schunk, von denen ersteres mit kochendem Wasser oder Säuren in Uroretin, letzteres in Uromelanin übergeht.

Uromelanin[8]) nach Plosz. Durch Säurehydrolyse von Harn mit 5—10 proz. HCl und Extrahieren mit Amylalkohol.

Huminsubstanzen nach Udranszky[9]). Durch Kochen des konz. Harnes mit HCl.

Urohämatin von Harley[10]).

---

[1]) Hohlweg, Biochem. Zeitschr. **13**, 199 [1908].

[2]) Salomonsen, Biochem. Zeitschr. **13**, 205 [1908]. — Mancini, Biochem. Zeitschr. **13**, 208 [1908].

[3]) Liebermann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **52**, 129 [1907].

[4]) Thudichum, Brit. med. Journ. **1864**, 2, 509; Schmidts Jahrbücher **125**, 154.

[5]) Thudichum, Journ. f. prakt. Chemie **104**, 257 [1868].

[6]) Thudichum, Journ. Chem. Soc. [2] **13**, 397, 401 [1875].

[7]) Schunk, Proc. roy. Soc. **15**, 1; **16**, 72, 126, 135; Journ. f. prakt. Chemie **97**, 382 [1866]; Zeitschr. f. Chemie [2] **2**, 753 [1866].

[8]) Plosz, Zeitschr. f. physiol. Chemie 8, 89 [1883].

[9]) v. Udranszky, Zeitschr. f. physiol. Chemie **11**, 537 [1887]; **12**, 13 [1888]; **13**, 254 [1889].

[10]) Harley, Verhandl. d. physikal.-med. Gesellschaft Würzburg **5**, 1 [1854]. — Scherer, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **57**, 180 [1846].

Der rote Farbstoff von Giacosa[1]). Durch Kochen des Harnes mit HCl.

Alle diese gefärbten Produkte entstehen durch eingreifende Fällungen und vor allem unter Anwendung von kochenden Säuren. Seitdem die nahe Beziehung der Urochromeigenschaften zu jenen der Oxyproteinsäuren bekannt ist[2]) [3]) [4]), seitdem ferner eine größere Anzahl noch hochmolekularer Substanzen im Harn bekannt sind, die mit den Eiweißkörpern chemisch verwandt sind (Oxyproteinsäuren, Antoxyproteinsäure, Alloxyproteinsäuren, Uroferrinsäure usw.), dürfen die genannten Farbstoffe als Kunstprodukte der Methodik angesprochen werden. Obendrein ist bei ihrer Entstehung die Mitbeteiligung von Indoxylderivaten ganz unberücksichtigt geblieben (als Beispiel vgl. Urorosein). Vgl. bei Indolfarbstoffen.

Uroerythrin.

Definition: Rot gefärbte Substanz, identisch mit dem früher bald als Purpurin[5]), bald als rosige Säure[6]) bezeichneten Farbstoff des Harnes.

Vorkommen: In geringer Menge im normalen Harn, vermehrt im Harn Fiebernder und Leberkranker[7]) [8]). Die Menge vermehrt nach Muskeltätigkeit, Schweiß, Verdauungsstörungen. Vermehrt bei Leberschwellung, Cirrhose, Alkoholabusus, Malaria, Tumoren, Herzfehlern, Lungenerkrankungen, akutem Gelenkrheumatismus, Influenza, Gicht u. a. Sehr reichlich in dem roten Uratsediment des Harnes.

Darstellung: [9]) Durch Lösen des gesammelten Uratsedimentes mit warmem Wasser und Aussalzen der Lösung durch Sättigung mit NH_4Cl. Es folgt dann Auswaschen des Niederschlages mit NH_3 (zur Beseitigung von Urobilin). Überschichten des Filterrückstandes mit warmem Alkohol. Der abfiltrierte Alkohol wird verdünnt, mit Chloroform gewaschen (zur Beseitigung von Hämatoporphyrin) bis zur Farblosigkeit des Chloroforms. Hierauf wird die Chloroformextraktion nach Ansäuern mit Essigsäure wiederholt. Der Verdunstungsrückstand des Chloroforms (Verdunstung im Dunkeln!) stellt das Uroerythrin dar. Statt Uratsediment kann auch uroerythrinreicher Harn direkt verarbeitet, d. h. durch NH_4Cl ausgesalzen werden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Trocken amorphes, ziegelrotes Pulver, sehr reine Präparate sind bläulichrot, ist geruchlos und aschefrei. Löslich in Amylalkohol, weniger leicht in Essigäther, Alkohol, Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser. Geringe Spuren Säure erhöhen die Löslichkeit. Die Lösungen der reinen Substanz sind goldorange bis feuerrot, in Verdünnung etwas blaustichig, ohne Fluorescenz, von neutraler Reaktion. Sämtliche Lösungen bleichen im diffusen oder chemisch aktiven Licht schnell und werden farblos. Mit dem Bleichen verschwindet auch das Spektrum. Im Dunkeln blassen die Lösungen nach einigen Tagen. Trockner Farbstoff oder in der Verbindung mit Harnsäure hat eine höhere Lichtbeständigkeit. Ammoniakalische Lösungen[8]) sind lichtbeständig.

Spektrum der Lösungen: In sehr starken Lösungen wird das ganze brechbare Ende des Spektrums absorbiert. Die Absorption beginnt ziemlich scharf bei $\lambda = 552 \mu\mu$ (zwischen D und E). In verdünnten Lösungen bestehen 2 Bänder. Das erste liegt ungefähr bei $\lambda = 550$ bis $525 \mu\mu$, das zweite bei $\lambda = 510$—$484 \mu\mu$ (d. h. 1. zwischen D und E, 2. zwischen b und F)[7]) bzw. das erste von $\lambda = 546$—$520 \mu\mu$, das zweite von $\lambda = 506$—$481 \mu\mu$[9]). Die Grenzen der Bänder sind sehr verwaschen. Beide Bänder sind durch einen Schatten verbunden, das rechte ist dunkler als das linke. Mit der Konzentrationssteigerung werden die Streifen dunkler, aber nicht breiter.

Eine chemische Verbindung scheint das Uroerythrin mit Harnsäure einzugehen (natürliches Vorkommen derselben in den Uratsedimenten). Das Uratsediment hat ein anderes Spektrum als das freie Uroerythrin; ein am rechten Rande verwaschener Streifen zwischen D und E bei $\lambda = 589$—$543 \mu\mu$. Das Spektrum des freien Uroerythrins erscheint erst nach Zusatz einer Spur Säure. Die Verbindung ist in Wasser, abs. Alkohol, Amylalkohol, Äther, Chloro-

---

[1]) Giacosa, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **20**, 393 [1887]; Ann. di Chim. e di Farm. [4] **3**, 201 [1887].

[2]) Bondzynski, Dombrowski u. Panek Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, **110** [1905].

[3]) Dombrowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 188 [1907].

[4]) Dombrowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **54**, 390 [1908].

[5]) Simon, Handb. d. angew. med. Chemie **1**, 342 [1840].

[6]) Heller, Dessen Archiv [2] **3**, 361 [1854].

[7]) Zoja, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1892**, 705; Archives ital. de Biol. **19**, 3 [1893]; Arch. ital. di clinica medica **32** [1893].

[8]) Riva, Clinica medica di Torino **1894**; Gazzetta medica di Torino **43**, 147 [1892].

[9]) Garrod, Journ. of Physiol. **17**, 439 [1895].

form unlöslich, wird aber durch Spuren Säure oder Erwärmen so zersetzt, daß Lösung und mit dieser das Uroerythrinspektrum auftritt. Die Uratniederschläge und uroerythrinhaltigen Niederschläge mit Ammonsalzen, Chlorbarium oder Metallsalzen stellen keine chemischen Verbindungen dar. Harnsäurefreies Uroerythrin gibt mit einer Uratsalzlösung in abs. Alkohol versetzt einen schön roten Niederschlag.

Veränderungen und Spaltungen erfolgen durch Säuren und Alkalien. Kalilauge, Natronlauge[1]) und alkalisch reagierende Salze, nicht aber NH_3 [2]), verwandeln die Farbe des trocknen oder gelösten Farbstoffs, sowie seiner natürlichen oder künstlichen Uratverbindung in tiefes Grün. Die grüne Lösung in Amylalkohol zeigt kein Absorptionsspektrum. Allmählich entfärbt sie sich auch im Licht; durch Neutralisieren wird der rote Farbstoff nicht regeneriert. Bei dem Farbenumschlag entstehen Zwischenprodukte, da in ganz frühen Stadien eine Regeneration einer roten Farbe durch Essigsäure möglich ist. Als Durchgangsstadien des Farbenumschlags durch Alkalien entstehen violette Lösungen mit zwei dem Indigo ähnlichen Absorptionsstreifen. Noch früher besteht ein Band von $\lambda = 672$—$642.5\,\mu\mu$ im äußersten Rot, zuletzt ist im grünen Stadium das violette Ende des Spektrums absorbiert. Aus den mit wenig Alkali versetzten grünen Lösungen scheidet sich ein grünes Sediment ab. Das grüne Filtrat in Alkohol gibt einen Abdampfrückstand, der nach Ansäuern eine carminrote Lösung liefert. In schwefelsaurer Lösung ein Band bei $\lambda = 582.5$—$549\,\mu\mu$, in salzsaurer Lösung bei $\lambda = 608$ bis $549\,\mu\mu$. Verdünnen der sauren Lösung mit Alkohol führt zu grüner Farbe, Zusatz von viel Säure wieder zu roter Farbe, Chloroform entzieht der roten Lösung einen grünen Farbstoff.

Säuren zersetzen Uroerythrin unter Bildung roter Zwischenprodukte. Mit konz. H_2SO_4 entsteht schönes Carminrot, löslich in Chloroform. In dieser Lösung ein dunkles Band bei $\lambda = 586$—$552\,\mu\mu$ und seltener ein schwächeres im Grün. Durch Verdünnen der Lösung mit Alkohol kehrt Farbe und Spektrum des Uroerythrins wieder: Mit Salzsäure rosenrote Farbe, in konz. Lösung ein scharf begrenztes Band von $\lambda = 608$—$517\,\mu\mu$. Der Farbstoff ist löslich in Chloroform, dessen Abdampfrückstand in Alkohol mit den Eigenschaften des unveränderten Uroerythrins löslich ist. Phosphorsäure färbt lachsrot. Alle angesäuerten Lösungen werden zuletzt grün, dann farblos. Die Zersetzung wird durch Licht beschleunigt. Geordnet nach dem Zersetzungsvermögen folgen sich: Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure. Die Zersetzung durch organische Säuren verläuft in chemisch indifferentem Licht äußerst langsam[2]). Oxydationsmittel ($HNO_3 \cdot H_2O_2$) und Reduktionsmittel (Zink + HCl) zerstören sehr schnell.

Nachweis im Harn: [3]) [4]) Ein Uratsediment, das sich durch Alkalizusatz grün färbt, im farbstoffreichen Harn durch direkte Spektroskopie, sonst durch Anreicherung und Abscheidung der Harnsäure durch Sättigen mit NH_4Cl, oder durch Extraktion des mit Alkohol versetzten und eben angesäuerten Harns mit Amylalkohol, und Prüfung des Extraktes im Spektroskop nachgewiesen (Untersuchung von Hämatoporphyrin und von Urobilin als Beimengung!).

Urorosein.

Definition: Roter Farbstoff [5]) [6]), der aus einem farblosen Chromogen [Indolessigsäure[7])] durch Behandeln mit Säure in der Hitze, besser durch Säure mit einem Oxydationsmittel[6]), eventuell auch mit kalter Säure entsteht [7]).

Vorkommen: Der bereits gebildete Farbstoff findet sich meist im Harn Gesunder oder Kranker. Das Chromogen fehlt anscheinend im Harn ganz Gesunder und ist vermehrt (gefolgert aus der Menge des künstlich erzeugbaren Farbstoffes) bei zahlreichen Krankheiten. Offenbar hängt die Menge von dem Maß und der Natur der Eiweißfäulnis im Darm und dem Umfang der von dem Tryptophan durch Fäulnis gebildeten Indolessigsäure bzw. deren Resorption ab. Es wurde gefunden[5]) [6]) bei Diabetes, Chlorose, Osteomalacie, Nephritis, Typhus, Carcinom, Magenulcus, Perityphlitis, Anämien, progressiver Lungentuberkulose, Herzstörung, Leberstauung, Enteritis mit abnormer Darmgärung[7]).

---

[1]) Thudichum, Journ. Chem. Soc. [2] **13**, 399 [1875].
[2]) Riva, Clinica medica di Tornio **1894**, Gazzetta medica di Torino **43**, 1, 47 [1892].
[3]) Garrod, Proc. Roy. Soc. **55**, 398 [1894].
[4]) Mac Munn, Proc. Roy. Soc. **35**, 399 [1883].
[5]) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **26**, 333 [1882].
[6]) Rosin, Centralbl. f. klin. Med. **1889**, 510; Deutsche med. Wochenschr. **3**, 51 [1893]; Virchows Archiv **123**, 556 [1891].
[7]) Herter, Journ. of biol. Chemistry **4**, 239, 253 [1908].

Darstellung: [1]) Durch Kochen des Harns, eventuell nach vorangegangener Fällung mit Bleiacetat, mit 25 proz. H_2SO_4 oder HCl (5—10 ccm auf 50—100 T. Harn) während einiger Minuten, Aufnehmen mit Amylalkohol. Eventuell vorher fixieren an Schafwolle in mit essigsaurem Natron gesättigter Lösung und Extrahieren der Wolle mit Amylalkohol (Neubauer-Vogel). Ebenso durch Extrahieren mit Amylalkohol nach Erzeugen des Farbstoffes mit HCl und wenigen Tropfen Chlorwasser, oder Chlorkalk, oder Kaliumnitrit, auch durch nitrithaltige Salpetersäure[2]). Kein Überschuß des Oxydationsmittels. In Harnen, die durch Zersetzung an der Luft bereits Nitrite enthalten, erzeugt bereits Zusatz von kalter HCl den Farbstoff[3]).

Nachweis: Durch Prüfung nach Angabe unter Darstellung auf Rotfärbung und spektroskopische Untersuchung. Unterscheidung neben Indigrot: Durch Extrahieren von Indigrot mit Chloroform, oder Aufnehmen von Indigrot und Urorosein in Amylalkohol und daraus Extrahieren des Uroroseins mit verdünntem Alkali. Säurezusatz zur wässerigen, alkalischen Lösung regeneriert den Farbstoff.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Farbstoffes: Der getrocknete Rückstand des Amylalkohols ist ein blauschwarzes bis blaurotes Pulver, löslich mit roter Farbe in Wasser, Mineralsäuren, organischen Säuren, Äthylalkohol, Amylalkohol; schwer löslich in Essigäther; unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Der feste Körper ist sehr unbeständig. Auch in Lösung erfolgt durch Stehen an der Luft und Kontakt oder Säureüberschuß Bleichung. Alkohol und amylalkoholische Lösungen verblassen von selbst. Oxydationsmittel zerstören, ebenso Fäulnis. Besonders labil in Lösung im Harn. NH_3, fixe Alkalien und Alkalicarbonate bilden farblose, wasserlösliche Salze. Mineralsäuren, nicht organische Säuren, regenerieren die farbige freie Farbstoffsäure. Zinkstaub in salzsaurer alkoholischer Lösung entfärbt, das Filtrat wird an der Luft durch O_2 wieder rot. Spektrum: 1 Band in alkoholischer Lösung bei $\lambda = 557\,\mu\mu$, scharf begrenzt im Grün. Nur in konz. Lösung auch Verdunkelung im violetten und blauen Ende.

Darstellung des Chromogens aus Harn.[2]) Fällen des Harns (von Pferd oder Rind) durch Zusatz von NH_3-Überschuß zu dem mit Bleizucker vorgefällten Harn. Beide Bleifällungen werden nach Trocknen bei 70° mit Alkohol ausgezogen. Nach Entbleien der Alkoholextrakte folgt Ätherfällung der eingeengten Filtrate. Das Filtrat der Fällung wird getrocknet, zur Befreiung von Phenolen mit Äther behandelt, der Rückstand wird in Alkohol gelöst und durch Zusatz von 8—10facher Menge Äther krystallinisch gefällt.

Eigenschaften des Chromogens (vermutlich identisch mit Indolessigsäure[3]), s. dort). Nach Rosin farblose, durchsichtige Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform; unvollkommen fällbar durch Bleiacetat. Das Bleisalz ist alkohollöslich. Mineralsäuren und Oxydantien geben Uroroseinfarbe. Vgl. hierzu das Chromogen des sog. Skatolrots bei Skatolfarbstoffen Seite 376.

Nephrorosein.[4])

Vorkommen: Roter Farbstoff, der aus einem unbekannten Chromogen des Harns neben und gleichzeitig mit Urorosein durch Zusatz von Säure und Natriumnitrit entsteht. Das Chromogen findet sich nicht im Harn Gesunder, sondern nur bei Krankheiten (fieberhaften Infektionskrankheiten, häufiger bei Scharlach).

Darstellung: Durch Hervorrufen der Färbung mit $^1/_3$ Vol. konz. HCl oder HNO_3 + 1 Tropfen 1 proz. $NaNO_2$-Lösung. Der Farbstoff entwickelt sich langsamer als Urorosein (wenn solches überhaupt entsteht) nach 5—10 Minuten. Dann Aufnehmen in Amylalkohol.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Spektrale Eigenschaften sind schon in großer Verdünnung sehr deutlich; ein scharf begrenztes Band, das bei mittlerer Konzentration von *b* bis über die Mitte zwischen *b* und *F* reicht, bei $\lambda = 517—500\,\mu\mu$. Die stärkste Absorption liegt im rechten Bandende. (Verwischt ist oft daneben das Band des Uroroseins, zwischen *D* und *E* sichtbar.) Einen diesem Farbstoff ähnlichen Körper scheint Hammarsten[5]) im Harn nach Sulfonalvergiftung gesehen zu haben.

---

[1]) Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **26**, 333 [1882].
[2]) Rosin, Centralbl. f. klin. Med. **1889**, 510; Deutsche med. Wochenschr. **3**, 51 [1893]; Virchows Archiv **123**, 556 [1891].
[3]) Herter, Journ. of biol. Chemistry **4**, 239, 253 [1908].
[4]) Arnold, Zeitschr. f. physiol. Chemie **61**, 240 [1909].
[5]) Hammarsten, Skand. Archiv f. Physiol. **3** [1892].

Roter Harnfarbstoff nach de Jager.

Definition: Roter Farbstoff von unbekannter Konstitution und Zusammensetzung. Eine Isolierung war bisher nicht möglich. Seine Beziehung zu Urochrom oder den übrigen roten Harnfarbstoffen (Urorosein, „Skatolrot“ usw.) ist unklar.

Vorkommen: [1]) Als Chromogen fast in jedem Harn. Der Farbstoff wird wie das Urorosein und die Indigo- bzw. Skatolfarbstoffe durch Zusatz von HCl entwickelt. In gesteigerter Menge tritt nach Zusatz von 5proz. HCl und Formaldehyd zu Harn ein roter Farbstoff auf, der nach einiger Zeit von dem sich abscheidenden Formalinharnstoff niedergerissen wird. Eine Trennung von der Urverbindung gelingt nicht. Die Färbung derselben hängt von der Menge des vorhandenen Chromogens und der Zeit der Aldehydwirkung ab. Der Farbstoff (mitsamt der Urverbindung) ist löslich in konz. Salzsäure, daraus durch Wasser oder Alkoholverdünnung nach einiger Zeit wieder fällbar. Mit konz. H_2SO_4: Lösung unter Zersetzung zu schwarzen Produkten. Verdünnung der H_2SO_4-Lösung mit Alkohol führt zu einer bläulichroten Lösung. Zusatz von HNO_3 bildet gelbe, von NaOH oder KOH orange bis braune Lösung. Die durch Alkalien erzeugte gelbe Farbe wird durch Säuren wieder rot. Durch Kochen mit Alkalien entsteht braune Lösung, die durch HCl-Zusatz nicht wieder rot wird. Der Farbstoff kann der Harnstoffverbindung durch Chloroform, Äther, Benzol, Amylalkohol, Essigäther usw. nicht entzogen werden. Eine Lösung in salzsaurem Alkohol verdunkelt im Spektrum das Violett bis ans Gelb. In großer Verdünnung besteht ein Absorptionsstreifen von *b—F* (vgl. Nephrorosein). Möglicherweise ist das Urochrom nach Garrod die Muttersubstanz des Farbstoffs, und diese selbst eine Formolverbindung des Urochroms, da Urochrom in alkoholischer Lösung durch HCl langsam, durch HCl und Formalin sofort tiefrot wird und einen dunkelroten Niederschlag absetzt.

Rote und blaue Harnfarbstoffe, die sich vom Indoxyl ableiten[2]).

Im Harn fleischfressender und pflanzenfressender Säugetiere werden unter physiologischen Bedingungen Chromogene ausgeschieden, die unter künstlichen experimentellen Maßnahmen, aber auch spontan, in blaue und rote Farbstoffe übergehen. Nicht alle der zahlreichen, durch mehr oder weniger eingreifende Prozeduren entwickelten und gereinigten Farbstoffe sind ihrer Konstitution nach aufgeklärt. So viel aber scheint sicher, daß die meisten ihre Entstehung den mit der Nahrung zugeführten Eiweißkörpern verdanken. Der seit langem als chromogener Komplex des Proteins bekannte Anteil dieses großen Moleküls liefert die Muttersubstanzen. Mit aller Sicherheit ist das Tryptophan als wesentlicher Bestandteil dieses Komplexes bekannt. Andere isozyklische Aminosäuren können daneben noch vorhanden sein, sind aber bisher nicht bekannt. Durch bakterielle Zersetzung des Eiweißmoleküls resp. des Tryptophans (und seiner Verwandten?) entstehen im Organismus Produkte der Indol- bzw. Skatolgruppe[2]), die vom Organismus resorbiert und durch Oxydation oder sonstige chemische Reaktion verändert werden, um schließlich als Chromogene zumeist im Harn ausgeschieden zu werden. Es ist denkbar, daß mit den Fortschritten der Forschung die zahlreichen Farbstoffe und ihre Chromogene unter einheitlichen chemischen Gesichtspunkten hinsichtlich ihrer Genese oder Verwandtschaft betrachtet werden dürfen. Vorläufig müssen wir uns mit einer Aufzählung der Einzeltatsachen begnügen.

Indigotin (Indigblau, Indigo).

$$C_{16}H_{10}O_2N_2\,.$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C:C\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4\,.$$

Mol.-Gewicht 262[3]).

Eine ältere kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Anilin ergibt $C_{16}H_{10}N_2O_2$, in Phenol und Toluidin ergibt $C_{32}H_{20}N_4O_4$ [4]); ist irrig[3]).

---

[1]) De Jager, Zeitschr. f. physiol. Chemie **64**, 110 [1909].

[2]) Über die primitiven Muttersubstanzen Indol, Skatol und deren Derivate s. dort.

[3]) Beckmann u. Gabel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **39**, 2611 [1906].

[4]) Vaubel, Chem.-Ztg. **1901**, 725.

Definition: Blauer Farbstoff. Identisch mit dem pflanzlichen und synthetischen Indigo. Die Auffassung des tierischen Indigos als eines polymerisierten Indigotins aus einem zunächst aus Indoxyl entstehenden Hemiindigotin von Maillard[1]) ist unbewiesen. Das tierische Indigotin ist ein spontanes oder künstliches Oxydationsprodukt des Indoxyls, das seinerseits der im Harn vorkommenden Indoxylschwefelsäure und Indoxylglucuronsäure entstammt. Ältere Bezeichnungen des blauen Farbstoffs[2]): Harnblau, Urocyanin, Uroglaucin, Urocyansoe, Cianourine usw.

Vorkommen: Bereits fertig gebildet im Harn in Fällen von sog. Indigurie[3]). Diese setzt eine Spaltung der Indoxylverbindung (wohl bevorzugt die leichter spaltbare Indoxylglucuronsäure) und eine spontane Oxydation des reichlich vorhandenen Indoxyls (schwere Darmgärung und Fäulnis als Ursache des Indoxylreichtums) oder eine bakterielle Zersetzung innerhalb der Blase (Pyelocystitis) voraus. Ferner beobachtet in Harnsteinen[4]), im Schweiß[5]) auch in stagniertem Mageninhalt bei Carcinom[6]) oder Magendarmfisteln. Über seine Mengen unter verschiedenen Bedingungen siehe bei Indoxyl.

Erzeugung: Aus dem präformierten Indoxyl-schwefelsauren bzw. glucuronsauren Salzen des Harns, durch Oxydation des Harns mit Obermayers Reagens, d. h. rauchende HCl mit 1—2 T. $FeCl_2$ in 500 T. HCl[7]) durch $FeSO_4$, oder Chlorkalk[8]), oder $CuSO_4$[9]) und Aufnehmen des gebildeten Indigotins zugleich mit Spuren von gebildetem Indirubin[9])[10])[11]) in Chloroform. (S. hierzu die quantitative Indoxylbestimmung als Indigotin bei Indoxyl.) Nach Maillard[11]) soll die in Chloroform übergehende, durch Oxydation entstandene Substanz ein Hemiindigotin sein, die sich erst bei Alkaliwirkung (also beim Waschen der Chloroformextrakte mit verdünntem wässerigen Alkali) sofort zu Indigotin (Indigblau) polymerisiert, bei saurer Reaktion in Indirubin übergeht. Diese Anschauung ist hypothetisch.

Darstellung: Aus Harn durch Extrahieren des gebildeten Indigotins (neben Indigrubin) mit Chloroform[12]). Waschen der Extrakte mit saurem, alkalischem und reinem Wasser, ergiebiges Reinigen der Chloroformrückstände mit Alkohol, Äther von Indigrubin; Umfällen des Rückstandes mit Chloroform; erneutes Eindampfen und Waschen mit Äther und 5—6maliges

---

1) Maillard, L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en derivent. Paris 1903; Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 437 [1904]; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 990 [1901]; **134**, 470 [1902].

2) Heller, Archiv d. physiol. u. pathol. Chemie u. Mikrosk. **1**, 161 [1845]; **2**, 19, 536 [1846]; Archiv d. Pharmazie **98**, 203 [1847]. — Martin, Archiv d. physiol. u. pathol. Chemie u. Mikrosk. **2**, 234 [1846]. — Virchow, Verhandl. d. physikal.-med. Gesellschaft Würzburg **2**, 303 [1851]. — Robin u. Verdeil, Traité de Chimie anat. et physiol. **3**, 484 [1853]. — Prout, Edinburgh med. Journ. **7**, 537 [1861]. — Simon, Journ. de Chim. méd. [3] **3**, 419 [1847]. — Hoppe-Seyler, Archiv f. pathol. Anat. **27**, 388 [1863]. — Veale, Edinburgh med. Journ. **13**, 548 [1868]. — Wyss, Archiv f. Heilk. **9**, 237 [1868]. — Jaffé, Archiv f. d. ges. Physiol. **3**, 448 [1870]. — Mehn, Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **14**, 408 [1871]. — Robin, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **31**, 80 [1879]. — Schützenberger, Traité de Chimie génér. **6**, 459 [1890].

3) Groeber, Münch. med. Wochenschr. **1904**, 61. — Wang, Festschrift für Salkowski. Berlin 1904. S. 397. — Mann, Medical Chronicle **1905**, 361; Biochem. Centralbl. **4**, 69 [1905]. — Rosin, Virchows Archiv **123**, 519 [1891] (reichl. ältere Literatur). — Bogomolow, zit. nach Malys Jahresber. d. Tierchemie 1880. — Wolf, Diss. Berlin 1887; Malys Jahresber. d. Tierchemie **30**, 870 [1900]. — Kahler, Prager med. Wochenschr. **1888**, Nr. 50. — Baginsky, Archiv f. Kinderheilk. **13**, 312 [1892]. — Garrod, Tr. clin. Soc. London **28**, 307 [1895]. — Bogdanow-Beresowski, Wratsch **1897**; Malys Jahresber. d. Tierchemie **27**, 742 [1897]. — Klamann, Allgem. med. Centralztg. **66** [1897]. — Fletscher, The Lancet **1898**, II, 1476. — Good, The Lancet **1901**, I, 1535. — Weber, The Lancet **1901** (21. Sept.). — MacPhedran u. Goldie, Brit. med. Journ. **1901** (Oktober). — Stockmann, Edinburgh med. Journ. **1902** (August).

4) Ord, Berl. klin. Wochenschr. **15**, 365 [1878]. — Chiari, Prager med. Wochenschr. **1888**, Nr. 50.

5) Fontanella, Journ. de Chim. méd. **1**, 330 [1825].

6) Bergmann, Centralbl. d. med. Wissensch. **6**, 763. — Foot, Centralbl. d. med. Wissensch. **7**, 713 [1869]; Schmidts Jahrbücher **168**, 294 [1874]. — Hofmann, Wiener med. Wochenschr **1873**, 13. — Bizio, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **30**, 33. — Amann, Revue méd. de la Suisse romande 261 [1900].

7) Obermayer, Wiener klin. Wochenschr. **9**, 176 [1890].

8) Jaffé, Archiv f. d. ges. Physiol. **3**, 448 [1870].

9) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **57**, 520 [1908]. — Imabuchi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 502 [1909].

10) Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 186 [1903].

11) Maillard, L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en derivent. Paris 1903, p. 69.

12) Bouma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 356 [1903].

Wiederholen der Umlösung und Waschung bis zur Farblosigkeit der Ätherextrakte[1]) (s. bei quantitativer Indoxylbestimmung).

Synthetische Darstellungen des Indigos. Sehr mannigfaltig und zahlreich, u. a. durch Erwärmen von Isatin mit PCl_3, P und Acetylchlorid auf 70—80° [2]). Durch Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Soda und etwas Glucose[3]). Aus Aceton und o-Nitrobenzaldehyd mit verdünnter Natronlauge[4]). Durch Erhitzen von o-Nitrophenyl-β-milchsäure mit Wasser oder Eisessig[5]). Aus o-Nitroacetophenon oder Acetophenon in Chloroform beim Behandeln mit Zinkstaub, Natronkalk und Calciumoxyd[6]). Durch rasches Erhitzen von Bromacetanilid mit trocknem Kali[7]). Durch Erhitzen von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Kalilauge auf 80—200° und Einleiten von Luft in die wässerige Lösung[8]). Durch Schmelzen von Anilinessigsäure mit Natronlauge[8]). Durch Erwärmen von Acetphenyl-glycin-o-Carbonsäure bzw. dessen Diäthylester mit H_2SO_4 [9]). Durch Alkalischmelze von Äthylendianthranilsäure mit Alkali und Lüftung der Lösung mit O_2 [10]). Durch Schmelzen von Phenylglycin mit Natriumamid. Die Mehrzahl dieser Synthesen geht intermediär über das Indoxyl. Aus Anthranilsäure durch Verschmelzen in KOH mit Glycerin, Chlorhydrin, Epichlorhydrin, Acetin, Glykol, Mannit, Stärke, Cellulose, Sägemehl und Lüften der Schmelze der darin enthaltenen Leukoverbindungen[11]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das gereinigte Harnindigo verhält sich vollkommen wie das natürlich pflanzliche und das synthetische Indigo. (Eine Auffassung Maillards[12]), wonach das Harnindigotin ein Polymeres des gewöhnlichen Indigotins, als Hemiindigotin bezeichnet, sei, erscheint nicht ausreichend bewiesen.) Indigotin bildet ein dunkelblaues Pulver, das in ganz trocknem oder krystallisiertem Zustand einen Kupferglanz zeigt. Eine Krystallisation ohne Zersetzung ist durch Sublimation im Kolben bei 30—40 mm Druck[13]) oder aus heißem Anilin möglich. Tiefblaue Krystalle mit rotem Metallglanz. Sublimiert in rhombischen Krystallen. Der Dampf ist feurigrot gefärbt mit violettem Stich. Schmilzt im geschlossenen Rohr beim Eintauchen in erhitztes Medium bei 390—392° unter Zersetzung[14]). Unlöslich in kaltem oder warmem, saurem oder alkalischem Wasser, Eisessig; fast unlöslich in Äther. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, nicht ganz unlöslich in heißem Alkohol. Löslich in Chloroform, besonders in der Wärme[15]); schlechter löslich in wasserhaltigem Chloroform, als in wasserfreiem; leichter löslich in salzsäurehaltigem $CHCl_3$, als in säurefreiem $CHCl_3$. Löslich in heißem Anilin, Terpentin, Paraffin, Petroleum, Nitrobenzol, Ricinusöl, Chloralhydrat, Phenol, schwer in heißem Methylalkohol und Amylalkohol. Krystallisation beim Abkühlen erfolgt aus Anilin und Phenol. Das Spektrum[16]) des in Wasser suspendierten Indigotins zeigt ein schlecht begrenztes Band im Rot zwischen *a* und *B* 25 *E*. In dickeren Schichten verbreitet sich das Band bis *C* 10 *D*. Dann Absorption im Orange und Gelb. Sehr schwaches, schlecht begrenztes Spektrum im Grün zwischen *D* 50 *E* und *D* 77 *C*. Ähnlich das Spektrum des gelösten Indigotins. Auch der Dampf zeigt das Absorptionsspektrum des Indigotins[17]) (angeblich auch das des Indigrotes, vielleicht nur infolge Verunreinigung)[17]). Konz. H_2SO_4 löst zu graugrüner Lösung. Sofortiges Eingießen der Lösung führt zu flockiger Abscheidung von unverändertem Indigotin. Durch längeres Stehen oder Erwärmen der H_2SO_4-Lösung erfolgt schöne blau Lösung. Durch Bildung von Mono- bzw. Disulfonsäuren (s. u.).

---

1) Maillard, L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en derivent. Paris 1903, p. 69.
2) Baeyer u. Emmerling, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **3**, 515 [1870].
3) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 2260 [1880].
4) Baeyer u. Drewson, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 2860 [1882].
5) Einhorn, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2212 [1883].
6) Engler, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 310 [1895].
7) Flamm, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 57 [1890].
8) Heumann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **23**, 3431 [1890].
9) Vorländer u. Weistbrenner, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **33**, 556 [1900].
10) Fraenkel u. Spiro, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1867 [1895].
11) Vgl. Chem. Centralbl. **1900**, I, 381; II, 616.
12) Maillard, L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en derivent. Paris 1903; Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 990 [1901]; **134**, 470 [1902]; Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 437 [1904].
13) Sommaruga, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **195**, 305 [1879].
14) Michael, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 1632 [1895].
15) Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 20 [1904].
16) Vierordt, Zeitschr. f. Biol. **10**, 31 [1874]; **11**, 187 [1875]. — Vogel, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 1364 [1878].
17) Rosin, Virchows Archiv **123**, 561 [1891].

Oxydationsmittel, Cl, $KClO_3$, HNO_3. Fe-Sulfate zerstören Indigotin unter Bildung von Isatin und anderen Produkten. Mit starker Salpetersäure entsteht Isatin, bei stärkerer Wirkung Nitrosalicylsäure und Pikrinsäure. Mit feuchtem Chlor: Chlorisatin, Dichlorisatin, Trichloranilin. Mit Brom entsteht Tribromphenol[1]). Durch Erhitzen mit Kalilauge auf 300°: Salicylsäure. Durch kurzes Schmelzen mit Ätzkali bildet sich Indoxyl zurück[2]), bei langer Schmelzdauer Anthranilsäure. Durch Destillieren mit Ätzkali: Anilin[3]). Durch Oxydation mit Braunstein in alkalischer Lösung: Anthranilsäure und Ameisensäure[4]). Durch Reduktionsmittel in alkalischer Lösung (Alkalisulfide, Zink, Zinn, Eisen, Eisensulfat, Zinnchlorür, Apperment, Traubenzucker mit Natronlauge, Kalilauge, Kalkhydrat) erfolgt Reduktion zu Indigweiß (s. unten), das sich bei Luftzutritt wieder unter Indigotinrückbildung blau färbt. Durch Kochen mit NH_3 bleibt Indigotin unverändert.

Indigotinmonosulfonsäure = Phoenicinschwefelsäure = Purpurschwefelsäure $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot (SO_3H)$ [5]) [6]). Durch Lösen von Indigotin mit konz. HSO_4 bis zur Bildung einer blauen Lösung und Fällen des Produktes durch Wasserfällung. Purpurfarbige Körper. Löslich mit blauer Farbe in Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Lösung blau, trocken rot; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Salzlösungen.

Indigotindisulfonsäure = Coerulinschwefelsäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. Alkalisalze leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Indigweiß[7])[8])[9])[10]) $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\langle{C(OH) \atop N}\rangle CH \cdot CH\langle{C(OH) \atop N}\rangle C_6H_4$. Durch Reduktion von Indigotin in alkalischer Lösung (s. oben). Grauweiße, glänzende Masse. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Äther, schwachen Säuren; löslich in Alkalien und alkalischen Erden. Die Metallsalze geben weiße Niederschläge. Indigweiß oxydiert sich an der Luft zu Indigotin.

Indirubin = Indigrot.

$$C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

$$C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C = C\langle{COH \atop C_6H_4}\rangle \dot{N}.$$

Definition: Roter Farbstoff, dem Indigotin isomer, wie dieses ein Derivat des Indoxyls bzw. der Indoxylschwefelsäuren und Indoxylglucuronsäure. Ältere Bezeichnungen für rote im Harn beobachtete und mit Indirubin identische Farbstoffe sind Urrhodine[11]) [12]), Urrosacine[13]), Acide Uroerythrique[14]), Urorubin[15]), Urorubin nach Plosz[16]), wahrscheinlich identisch mit dem von Otto beschriebenen Skatolrot[9]), dem roten Harnfarbstoff von Leube[17]), dem Skatolrot von Mester[10]), dem „unbekannten Farbstoff" von Thormählen (?). Identisch mit dem synthetischen Indigpurpurin resp. Indirubin.

Vorkommen: Spontan im Harn, durch bakterielle Zersetzung des indoxylreichen Harns in den Harnausfuhrgängen (Cystitis, Pyelocystitis, Pyelitis)[16–20]), in Harnsteinen[21]) [22])

[1]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie **19**, 330.
[2]) Heumann u. Bachofen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 225 [1893].
[3]) Fritzsche, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **44**, 290 [1842].
[4]) Boettinger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 269 [1877].
[5]) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 340 [1843].
[6]) Haeffely, Gmelius Handb. d. org. Chemie **6**, 462.
[7]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **15**, 54 [1882].
[8]) Dumas, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **48**, 257 [1843].
[9]) Otto, Archiv f. d. ges. Physiol. **33**, 607 [1884[.
[10]) Mester, Zeitschr. f. phisiol. Chemie **12**, 130 [1888].
[11]) Heller, Archiv f. physiol. u. pathol. Chemie **1**, 161 [1845]; **2**, 19, 536 [1846].
[12]) Schunk, Philosoph. Magazin **14**, 288 [1857].
[13]) Robin u. Verdeil, Traité de Chimie anat. et physiol. **3**, 396 [1853].
[14]) Fordos, Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **4**, 163 [1866].
[15]) Thudichum, On cholera chemically investigated. London 1867.
[16]) Plosz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 504 [1882]; **8**, 85 [1883].
[17]) Leube, Archiv f. pathol. Anat. **106**, 418 [1886].
[18]) Rosin, Archiv f. pathol. Anat. **123**, 519 [1891] (Literatur).
[19]) Kahler, Prager med. Wochenschr. **1888**, 544.
[20]) Baginski, Archiv f. Kinderheilk. **13**, 312 [1892].
[21]) Chiari, Prager med. Wochenschr. **1888**, 541.
[22]) Heller, Archiv d. Pharmazie **98**, 203 [1847].
[23]) Groeber, Münch. med. Wochenschr. **1904**, 61.

bei gleichzeitiger Zersetzung des Blasenharns, nach Zersetzung des Harns durch Fäulnis an der Luft und immer künstlich durch Oxydation der Indoxylverbindungen gleichzeitig neben einer überwiegenden Menge von Indigotin[1-8]) (s. bei quantitativer Bestimmung des Indoxyls bez. Indicans.). Die Menge ist stets abhängig von der Menge der Indigbildner, als auch von der Art ihrer Zersetzung, da das durch Überoxydation vor Indoxyl entstehende Isatin[9]) sich mit noch nicht oxydiertem Indoxyl zu Indirubin umsetzt.

Darstellung: Aus Harn durch Kochen des Harns mit 5—10proz. HCl während 10 bis 20 Minuten[9]) und Extrahieren mit Äther oder Chloroform, besser aus indicanreichem, mit basisch essigsaurem Blei vorgefälltem Harn durch Sieden mit HNO_3 [4]), schnelles Abkühlen des violett gefärbten Harnes und Abstumpfen des Harns mit Na_2CO_3 zu schwachsaurer Reaktion. Der sich bildende Niederschlag aus Indirubin, Indigotin und brauner Substanz wird mit Na_2CO_3 und Wasser gewaschen und mit Chloroform aufgenommen[10]). Die eingeengte Chloroformlösung läßt wegen der relativen Schwerlöslichkeit des Indirubins in kaltem Chloroform Indigrot ausfallen. Der Niederschlag wird dann zur Reinigung von Indigotin mit Chloroform gewaschen, das zurückbleibende Indigrot in Äther gelöst und durch Verdunsten des Äthers krystallinisch oder rein krystallisiert gewonnen. Ausbeute aus indicanreichem Harn nur 1 g Indigrot aus 300 l. Darstellung auch derart, daß das durch Obermayers Reagens erzeugte Indigotin-Indirubingemisch in Chloroform aufgenommen und durch Abdunsten roh gewonnen wird. Aus dem Abdampfrückstand nimmt Äther zu wiederholten Malen aufgegossen das Indigrubin auf[6]) [8]). (Ururosein ist ätherunlöslich.)

Synthetische Darstellungen[11]). Durch Reduktion von Isatinchlorid mit Zinkstaub und Essigsäure neben Indigblau[12]). Aus Indoxyl mit Isatin in alkoholischer Lösung mit Soda[13]). Diese Synthese läßt sich auch im Harn unter Verwendung des Harnindicans als Ausgangsmaterial ausführen[14]). (Vgl. quantitative Indoxylbestimmung nach Bouma.) Durch Tierpassage geht o-Nitrophenylpropiolsäure beim Kaninchen in Indirubin über.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Amorph dunkelweinrotes Pulver, fast schwarz im auffallenden Licht. Aus heiß gesättigtem Chloroform, Anilin oder Äther beim Abkühlen metallglänzende, prismatische Nadeln. Sternförmig angeordnete oder rhombische Plättchen. Krystalle im durchfallenden Licht granatrot. Unzersetzt sublimierend bei 295 bis 310°, vollständig sublimierend zu violettem Dampf bei 340°. Durch Kondensation des Dampfes feine Kryställchen. Indirubin ist unlöslich in Wasser, verdünnter Säure, HCl, H_2SO_4, Alkali, Benzol, Ligroin, Petroläther. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Chloroform, Benzol, Phenol, Nitrobenzol, Anilin, Paraffin, ätherischen Ölen, heißen fetten Ölen, Eisessig und Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure (unter Sulfonsäurenbildung). Die reinen Lösungen sind rubinrot, in großer Verdünnung auch bei indigotinfreier Lösung etwas purpurfarbig. Die Löslichkeit in siedendem Chloroform ist größer als in Alkohol, in Alkohol besser als in Äther. Fällbar aus der Lösung in Alkohol oder Eisessig mit Wasser, aus Chloroform mit Ligroin, meist in krystallinischer Form.

Spektralbild der starken Lösung. Absorption im Gelb von kurz hinter *D* bis *F*. Das Licht passiert wieder von ***F*** 23 *G* ab. Endabsorption im Violett. In verdünnter Lösung beidseitig unscharf begrenzte Absorption, die von kurz hinter *D*, *D* 12 *E* bis *E* 65 ***F*** reicht. Der Dampf des Sublimats zeigt das gleiche Spektralbild. Konz. H_2SO_4 löst zu Indigorotschwefelsäure, nach einigem Stehen oder Erwärmen als leuchtende kirschrote Lösung. Die Lösung

---

1) Schunk, Philosoph Magazin **14**, 288 [1857].
2) Hoppe-Seyler, Archiv f. pathol. Anat. **27**, 388 [1863].
3) Jaffé, Archiv f. d. ges. Physiol. **3**, 448 [1870]; Archiv f. pathol. Anat. **70**, 73 [1877].
4) Rosin, Archiv f. pathol. Anatomie **123**, 519 [1891].
5) Obermayer, Zeitschr. f. physiol. Chemie **26**, 427 [1899] (Literatur).
6) Bouma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 348 [1899].
7) Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 178 [1903].
8) Maillard, Compt. rend. de l'Acad. des Sc. **132**, 990 [1901]; **134**, 470 [1902].
9) Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 20 [1904].
10) Plosz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **6**, 504 [1882]; **8**, 85 [1883].
11) Schunk u. Marchlewski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **28**, 539 [1895].
12) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 459 [1879].
13) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1745 [1881]. — Forrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 976 [1884].
14) Bouma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 348 [1899]; **30**, 117 [1900]; **39**, 356 [1903].

zeigt das Spektrum des Indirubins. Die Alkalisalze, durch Neutralisation der H_2SO_4-sauren Lösung, sind gleichfalls leuchtend rot, löslich in Wasser, Alkohol; unlöslich in Äther, Chloroform. Aussalzbar aus verdünnter Lösung mit NaCl in violetten Flocken. Alkaliüberschuß zerstört die Sulfonsäuren. Durch $KMnO_4$ desgleichen Entfärbung der Sulfonverbindungen, durch Reduktionsmittel desgleichen. Nach Reoxydation der farblosen Lösung nur partielle Wiederfärbung. Indirubin wird von Oxydationsmitteln zerstört. Mit konz. HNO_3: Purpurfarbe der Lösung unter Bildung von Isatin; in der Wärme Übergang über Rot in Gelb (Pikrinsäure). Ebenso wirken Chlorkalk + HCl, Kaliumchromat + H_2SO_4, Königswasser, H_2O_2. Alkoholisches Kali zerstört über Braunrot zur Farblosigkeit dabei intermediäre Isatinbildung. Durch alkalische Reduktionsmittel (Traubenzucker, Zinkstaub, Zinnchlorür) bildet sich farbloses Indirubinweiß, das sich bei O_2-Lüftung wieder zu Indirubin oxydiert. Längere Reduktion führt zu Indigo, Indol, Indileucin. Durch saure Reduktionsmittel (Zinn + HCl oder Zinkstaub + Eisessig) bildet sich Indileucin[1]) $C_{16}H_{12}N_2O$. Glänzende Nadeln aus Alkohol. Siedepunkt unter Zersetzung bei 260°, Bräunung bei 220°; schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; leichter in Aceton; sehr leicht in Eisessig; spurenweise in warmer HCl; löslich in konz. H_2SO_4; unlöslich in wässerigem Alkali, löslich in alkoholischem Alkali. Eisenchlorid färbt die Lösungen in Alkohol oder Eisessig schön grün. Indigrubin gibt mit Brom ein rotes Bromprodukt $C_{16}H_9BrN_2O_2$.

Indoxyl.

Mol.-Gewicht 133.

C_8H_7NO.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\right\rangle CH.$$

Definition: Das Chromogen des vorbeschriebenen blauen (Indigotin) und roten (Indirubin) Farbstoffes. Im Tierkörper unter bestimmten Bedingungen gebildet und als Indoxylschwefelsäure (sog. Harnindican) und Indoxylglucuronsäure in dem Harn ausgeschieden (s. unten unter Physiologisches).

Vorkommen: Indoxyl kommt im Harn nicht frei, sondern nur als indoxylschwefelsaures bzw. indoxylglucuronsaures Salz vor (s. unten). Da es ein Oxydationsprodukt des durch Eiweißfäulnis im Darm und Körper entstehenden Indols darstellt, wird es vor seiner Kuppelung im Organismus intermediär frei auftreten müssen.

Darstellung: Durch Schmelzen von Indigo mit konz. Ätzkali [2]). Durch Erhitzen von Indoxylcarbonsäure über seinen Schmelzpunkt oder durch Erwärmen mit Wasser auf 70—80° [3]). Durch Behandeln von Indoxylschwefelsäure mit warmer Salzsäure[4]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: [Früher braunes, fäkulant riechendes Öl], hellgelbe Krystalle[5]), Schmelzp. 85°, flüchtig mit Wasserdampf ohne Zersetzung. Löslich in heißem Wasser mit gelbgrüner Fluorescenz, wenig löslich in Säuren oder Alkalien. An der Luft erfolgt leicht Kondensation zu braunem amorphen Körper. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders Aceton, Äther, Chloroform (rot). Leicht oxydabel an der Luft teilweise in Indigblau und Indirubin[6]), sehr leicht durch O_2 in alkalischer Lösung, Cl und Br. Durch $CuSO_4$, $FeCl_2$ in salzsaurer Lösung und Oxydantien jeder Art. Mit $FeCl_2$ in neutraler Lösung weißer Niederschlag, der mit HCl sofort blau wird. Beständig gegen konz. HCl oder H_2SO_4 [3]). Beim Erwärmen mit HCl erfolgt Abscheidung eines amorphen roten Körpers[3]). In konz. HCl oder H_2SO_4 größere Beständigkeit.

Derivate: Durch Erwärmen mit trocknem $Ba(OH)_2$: Anilin[1]); mit Brom: Tribromanilin; mit $KMnO_4$: Anthranilsäure[7]). Mit Soda und o-Nitrophenylpropiolsäure[8]) erwärmt

---

[1]) Forrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 978 [1884].
[2]) Heumann u. Bachofen, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **26**, 225 [1893].
[3]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1741 [1881].
[4]) Baumann u. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 254 [1879].
[5]) Vorländer u. Drescher, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **35**, 1701 [1902].
[6]) Nencki, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 299 [1876].
[7]) Baumann u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1098, 1192. [1879].
[8]) Baumann u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **13**, 408 [1880].

entsteht Indigotin. Mit Isatin in alkoholischer Lösung durch Zusatz von Na_2CO_3 entsteht Indirubin[1]), mit Natriumnitrit und Säure ein Nitrosoderivat[2]). Durch Schmelzen in starkem Ätzkali mit pyroschwefelsaurem Kali: die Salze der Indoxylschwefelsäure (s. dort).

Indoxylschwefelsäure (= Harnindican).

$C_8H_7NSO_4$.

$$C_6H_4\langle{}^{CO(SO_3H)}_{NH}\rangle CH.$$

Definition: Gepaarte Schwefelsäure (Ätherschwefelsäure), entstanden durch Kuppelung des intermediär aus Indol entstandenen Indoxyls mit Schwefelsäure. Ort der Kuppelung vermutlich die Leber[3]).

Vorkommen und Herkunft: Als Kali- bzw. Natronsalz im normalen oder krankhaften Harn der Menschen, der Tiere (Pferd, Rind usw., Kaninchen). Die Mengen, in welchen das „Indican" angetroffen wird, können erheblich schwanken. Beim gesunden mit gemischter Kost ernährten Menschen im Durchschnitt 4,3—5,3 mg[4]) und bis zu 20,1 mg bei einseitiger Eiweißkost (vgl. Jaffé)[5]). Ganz erheblich mehr bei Pflanzenfressern. Beim Pferd 220 mg im Liter, beim Rind 27,8 mg im Liter[6]). Die Quelle des Indoxyls ist das im Organismus gebildete Indol[7]), von dessen Menge die Menge des Harnindoxyls abhängt. Wie natürliches enterogenes Indol, so vermehrt künstlich zugeführtes Indol per os oder subcutan die Indoxylmenge[7–14]). Als Quelle des Indols ist die Tryptophankomponente des Eiweißes erkannt[15]). Tryptophan wird nach seiner Einverleibung in den Dickdarm beim Kaninchen (nicht wenn in Magen oder subcutan verabfolgt) zum Indoxylbildner[15])[16]). Mithin hängt die Indoxylausscheidung quantitativ von dem Maß und dem Umfang der bakteriellen Darmzersetzung[17]) und der Qualität der zugeführten Kost ab[18]). Die Indoxylausscheidung dauert auch im Hunger an[19]), da die Indolbildung im Darm nicht aufhört. Der Versuch, die Bildung von Indoxyl auch dem intermediären Stoffwechsel zuzuschreiben[20]), ist

---

[1]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1741 [1881]. — Forrer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **17**, 976 [1884].

[2]) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **16**, 2190 [1883].

[3]) Gautier u. Hervieux, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **62**, 202 [1907]; Journ. de Physiol. et de Pathol. génér. **9**, 55 [1907].

[4]) Jaffe, Archiv f. d. ges. Physiol. **3**, 448 [1870].

[5]) Jaffe, Deutsche Klinik **11**, 199 [1903]. — Gerhard, bei Asher u. Spiro, Ergebnisse der Physiologie. 1904. S. 105. Über Darmfäulnis.

[6]) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 236 [1904].

[7]) Jaffe, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1872**, 2; **1875**.

[8]) Jaffe, Virchows Archiv **70**, 78 [1877].

[9]) Masson, Inaug.-Diss. Bern 1894.

[10]) Christiani, Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 273 [1878].

[11]) Wang, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 557 [1899].

[12]) Baumann u. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 254 [1879].

[13]) Porcher u. Hervieux, Journ. de Physiol. et de Pathol. génér. **7**, 812 [1905].

[14]) Ellinger u. Gentzen, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 171 [1903].

[15]) Gentzen, Inaug.-Diss. Königsberg 1904.

[16]) Scholz, Inaug.-Diss. Königsberg 1903; Beiträge zur Frage der Entstehung des Indicans im Tierkörper. Daselbst die gesamte Literatur bis 1903.

[17]) Wang, Om Indicanurie Christiania 1900.

[18]) Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 44 [1903].

[19]) Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 138 [1876]; Virchows Archiv **68**, 399 [1876]. — Senator, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1877**. — Brieger, Zeitschr. f. klin. Med. **3**. — Hennige, Archiv f. klin. Med. **23**. — Rosenbach, Berl. klin. Wochenschrift **1889**, Nr. 23. — Hoppe-Seyler, Virchows Archiv **27**, 388 [1863]. — Salkowski, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **9**, 408 [1876].

[20]) Harnak u. v. d. Leyen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 205 [1900]. — Moracewski Centralbl. f. inn. Medizin **1903**. — Hildebrandt, Zeitschr. f. physiol. Chemie **35**, 1111 [1902]. — Blumenthal, Berl. klin. Wochenschr. **1899**, 43; Leydens Festschrift 2. — Lewin, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **1**, 472 [1902]. — Blumenthal u. Rosenfeld, Charité-Annalen **1902**. — Rosenfeld, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 84 [1904]. — Gnodza, Deutsche Ärzteztg. **1903**.

nicht erfolgreich. Die Auffassung einer nicht bakteriellen Entstehung ist widerlegt[1])[2]) Unter pathologischen Prozessen kann die Indoxylausscheidung, id est die Indolbildung vermehrt sein; so bei putriden Prozessen im Körper oder gesteigerter Darmfäulnis durch Unwegsamkeit und Stagnation im Dünndarm[3]) (nicht im Dickdarm). Bei Pflanzenfressern führt auch Stauung im Dickdarm zu Indicanurie[4]). Das mehr gebildete Indol kann, eine entsprechende Resorption vorausgesetzt, zur Steigerung der Harnindoxylwerte führen. Indolbildung und Indoxylausscheidung gehen nicht parallel[5]). Über die Beziehungen der Mengen Harnindoxyls unter verschiedenen Krankheitsprozessen und über ihre diagnostischen Folgerungen siehe bei Jaffé[6]). Vgl. ferner Gerhard[6]). Absolute Zahlenwerte sind bei der Anzahl von mitwirkenden Momenten wertlos und nie einheitlich. Wie Indolfütterung resp. Eingabe, so vermehrt die Fütterung mit Ortho-nitro-phenylpropiolsäure[7]) die Harnindoxylmenge. $^1/_3$ des subcutan gegebenen bzw. 60% des per os gegebenen Indols erscheinen als Indoxyl wieder.

Darstellung: [7]) Am besten aus künstlich durch Indolfütterung an Indoxyl angereichertem Harn. Erfolgt nach Baumann und Brieger[8]), durch Extrahieren des Harnabdampfrückstandes mit 90 proz. Alkohol, Fällen des Extraktes kalt mit alkoholischer Oxalsäurelösung und Versetzen des Filtrates mit alkoholischem Kali zu schwach alkalischer Reaktion. Dann Fällen des filtrierten und halb eingedampften Extraktes mit dem gleichen Volum Äther. Der gefällte Sirup wird immer wieder mit 96 proz. Alkohol aufgenommen, die Auszüge werden mit gleichen Teilen Äther gefällt. Durch immer erneutes Aufnehmen der Ätherfällungen wird schließlich aller Harnstoff in alkoholische Lösung gebracht, so daß das letzte Alkoholextrakt, bis zur Trübung mit Äther versetzt in der Kälte die Krystalltafeln des indoxylschwefelsauren Alkali absitzen läßt. Vorsichtiger Ätherzusatz steigert die Menge. Umkrystallisieren aus heißem Alkohol. Identisch mit der synthetischen Indoxylschwefelsäure bzw. deren Salzen[9])[10]). Durch Zusammenschmelzen von Indoxyl mit pyroschwefelsaurem Kalium in Ätzkali[9]) oder durch Schmelzen von Phenylglycin, o-Carbonsäure mit Ätzkali bei 260—270° während 15′ und Zusammenschmelzen dieser konz. Lösung mit $K_2S_2O_7$ bei 40°. Dazu Alkohol und Abfiltrieren des gebildeten Indigos. Das Filtrat wird mit CO_2 durchlüftet, erwärmt, eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen, durch Einengen von Aminobenzoesäure befreit und unter Kühlung mit Äther gefällt.

Physikalische und chemische Eigenschaften[10])[11]) des indoxylschwefelsauren Kaliums: Glänzende, blendendweiße Tafeln oder Blättchen aus heißem Alkohol. Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol; schwer in kaltem Alkohol. Das Salz ist in alkalischer Lösung bei Temperaturen bis zu 170° stabil. Zerfällt aber in neutraler Lösung bei 120° bereits in $KHSO_4$ und Indoxylfarbstoffe (Gemisch von Indigotin und Indirubin). Mineralsäuren spalten bereits in der Kälte in Indoxyl, das sich an der Luft schneller in Anwesenheit eines Oxydans zu Indigotin und gleichzeitig Indigrubin oxydiert. Erhitzen mit Essigsäure spaltet das Kalisalz nicht. Durch trocknes Erhitzen des Kalisalzes im Rohr sublimiert Indigotin in quantitativer Ausbeute. Desgleichen mit $HCl + FeCl_2$ (s. unten).

Nachweis des Indoxyls (Indican-Reaktion). Durch Spaltung der Indoxylverbindungen des Harns und Oxydation zu Indigotin bzw. Indigotin + Indirubin, auch durch Überführung

---

1) Ellinger u. Gentzen, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**, 171 [1903].

2) Fr. Müller, Mitteil. a. d. Würzburger med. Klinik **2** [1886]; Virchows Archiv **131**, Suppl. **1** [1893]. — Tuczek, Westphals Archiv **15**. — Orthweiler, Mitteil. a. d. Würzburger med. Klinik **2** [1886]. — Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 44 [1903]. — Scholz, Inaug.-Diss. Königsberg 1903; Beiträge zur Frage der Entstehung des Indicans im Tierkörper. Daselbst die gesamte Literatur bis 1903.

3) Jaffe, Virchows Archiv **70**, 78 [1877]. — Ellinger u. Prutz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 399 [1903].

4) Peurosch, Inaug.-Diss. Königsberg 1877.

5) Baumstark, Münch. med. Wochenschr. **1903**, 72.

6) Jaffe, Deutsche Klinik **11**, 199 [1903]. — Gerhard, bei Asher u. Spiro, Ergebnisse der Physiologie 1904. S. 105. Über Darmfäulnis.

7) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 423; **8**, 79 [1883]. — Vgl. bei Otto, Archiv f. d. ges. Physiol. **33**, 612 [1884].

8) Baumann u. Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **3**, 258 [1879].

9) Baeyer, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **14**, 1744 [1881].

10) Baumann u. Thesen, Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 23 [1896].

11) Baumann u. Tiemann, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **12**, 1099 [1879]; vgl. auch **13**, 415 [1880].

des gesamten Indoxyls mit Isatin zu Indirubin. Als Oxydationsmittel sind verwandt: Chlorkalk[1]). Eisenchlorid auch in Form des Obermayerschen Reagens. Chlorwasser, Salpetersäure, Brom, Persulfate, Hypochlorite, Hypobromite, chlorsaure Salze mit HCl oder H_2SO_4, Eisensulfat, Kaliumbichromat, Wasserstoffsuperoxyd[2]), Kupfersulfat[3]). Das entstehende Farbstoffgemisch wird in Chloroform mit blauer Farbe aufgenommen.

Quantitative Bestimmung des Indoxyls: Im Prinzip durch Überführung der im Harn insgesamt enthaltenen Indoxylverbindungen zu Indigofarbstoffen, meist Indigotin neben Spuren Indigorot, die durch Überoxydation des Indoxyls zu Isatin und Kondensation des Isatins mit Indoxyl zu Indirubin entstehen, und Titration des in H_2SO_4 als Indigosulfonsäure gelösten Indigos mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung[4])[5]). Als Oxydans wird bald das Reagens von Obermayer[4])[5])[6]), bald $CuSO_4$-Lösung[3])[7]), bald nur starke Säure[8]) verwandt.

Die Farbstoffe werden in dem vorher mit Bleiacetat gefällten und angesäuerten Harn mit Obermayers Reagens (reine konz. HCl mit 2—4 T. $FeCl_3$ in 1000 T.) oder mit $CuSO_4$-Reagens (1 ccm einer 10proz. $CuSO_4$-Lösung mit dem gleichen Volumen konz. HCl, S = 1,19) entwickelt und sofort (für $FeCl_2$) oder nach 10 Minuten (für $CuSO_4$) mit Chloroform durchgeschüttelt und bis zur Farblosigkeit der $CHCl_3$ erschöpft. Es folgt eine Waschung des Chloroforms mit Wasser, 0,1% NaOH und wieder Wasser[8]), nachdem das Chloroformextrakt durch $CHCl_3$-Zugabe ausreichend verdünnt ist[9]). Andernfalls werden die ungewaschenen Chloroformextrakte unter bestimmter Technik ohne Verluste eingedampft. Die getrockneten Rückstände werden entweder gar nicht[6]) gewaschen oder mit Alkoholäther[4]) bzw. 45proz. Alkohol[10]), am besten mit heißem Wasser[5]), bis zur Farblosigkeit der Waschflüssigkeit gewaschen. Nach Ellinger[5]) wird dabei ein Verlust von Indigorot herbeigeführt, der durch Addition von $^1/_6$ zu dem durch Titration gefundenen Indigotinwert wieder ausgeglichen wird.

Es folgt die Lösung in 10 ccm konz. H_2SO_4 durch Erwärmen auf dem Wasserbad, Verdünnen der Lösung und Titration kochender blauer Indigotinsulfonsäurelösung mit $KMnO_4$ zu gelblicher bis fast farbloser Lösung. 1 ccm der $KMnO_4$ ist so auf reines Indigotin eingestellt, daß 1 ccm etwa 0,00015 ccm Indigo entspricht. (Nach genauesten Bestimmungen in großer Verdünnung verbrauchen 100 T. Indigotin 42,26 T. $KMnO_4$ zur Oxydation, nach der Theorie wären 48,27 T. erforderlich.)[11]) Über die notwendigerweise einzuhaltenden Konzentrationen s. die Originale.

Um den Verlust an Indirubin usw. zu vermeiden, führt Bouma[12]) das gesamte Indoxyl dieser abgemessenen Harnprobe durch einstündiges Kochen mit Isatin in starksaurer Lösung in Indirubin über und extrahiert dieses mit Chloroform. Waschen eventuell sofort Abdunsten und Titrieren wie oben. Die Zahlen der Ausbeute sind, wenn keine Waschung der Chloroformextrakte erfolgt, um 10—15% höher als nach Wang. Die gefundenen Titrationswerte für Indirubin sind natürlich durch 2 zu teilen, da das zugesetzte Isatin in Abzug gebracht werden muß. Colorimetrische Bestimmungen vergleichen die nach Bouma durch Isatin erzeugten Indirubinmengen in Chloroform mit einer Indirubinstandardlösung, oder eine Indigotinchloroformlösung mit einer Indigotinstandardlösung[13]), eventuell auch ohne Vergleichslösung im Meiselschen Colorimeter[14]).

---

1) Jaffé, Archiv f. d. ges. Physiol. **3**, 448 [1870].
2) Porcher u. Hervieux, Zeitschr. f. physiol. Chemie **39**, 147 [1903].
3) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chemie **42**, 236 [1904]; **57**, 520 [1908].
4) Wang, Zeitschr. f. physiol. Chemie **25**, 406 [1898]; **27**, 135 [1899]; **28**, 576 [1899].
5) Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chemie **38**, 178 [1903]; **41**, 20 [1904].
6) Bouma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **27**, 348 [1899]; **30**, 117 [1900]; **39**, 356 [1903].
7) Imabuchi, Zeitschr. f. physiol. Chemie **60**, 502 [1909].
8) Maillard, Zeitschr. f. physiol. Chemie **41**, 437 [1904].
9) Ellinger, Oppenheimers Handbuch der Biochemie **3**, I, 614.
10) Obermayer, Wiener klin. Wochenschr. **1890**, 176.
11) Miller u. Smirnoff, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **41**, 1363 [1908].
12) Bouma, Zeitschr. f. physiol. Chemie **32**, 82 [1901]; **38**, 178 [1903].
13) Strauß, Deutsche med. Wochenschr. **1902**, 299.
14) Oerum, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 459 [1905].

Indoxylglucuronsäure.

Vorkommen: Höchstwahrscheinlich schon im normalen Harn[1]), vermehrt nach Indolfütterung[2]).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Eine Reindarstellung der mit Indoxyl gepaarten Glucuronsäure ist bisher nicht gelungen; ihre Eigenschaften sind daher unbekannt. Die Existenz einer solchen linksdrehenden Verbindung ist aber direkt[3]) und indirekt[4]) [5]) [6]) wahrscheinlich gemacht. Nach Neuberg und Mayer findet sich die Säure in dem Bleiessigammoniakniederschlag, der bei der Darstellung der Glucuronsäure gewonnen wird. Der mit H_2S entbleite Niederschlag enthält eine wasserlösliche Substanz. Die Lösung zeigt Linksdrehung, gibt schwache Orcin- und Phloroglucinreaktion und reduziert Fehlingsche Lösung nur schwach. Nach Spaltung mit H_2SO_4 bei 100° im Rohr finden sich Glucuronsäure (s. dort) und Indoxyl in Lösung, durch stark positiven Ausfall der Obermayerschen Reaktion nachgewiesen. Indirekt ist das Vorhandensein einer Indoxylglucuronsäure aus dem Auftreten einer Linksdrehung im Harn nach Indolfütterung, dem vermehrten Auftreten von Indoxyl[5]) [6]) ohne gleichzeitig entsprechende Zunahme der Schwefelsäure nach Indol[4]) bzw. Orthonitrophenylpropiolsäure-Fütterung[5]) [7]) wahrscheinlich gemacht. Die Indoxylglucuronsäure zerfällt viel leichter als die entsprechende Ätherschwefelsäure bereits beim Stehen an der Luft in freies Indoxyl oder liefert dessen Oxydationsprodukte Indigotin und Indirubin. Vielleicht enthalten gerade die Fälle spontaner Indigurie die Indoxylglucuronsäure in gesteigerter Menge[8]).

Sog. Skatolfarbstoffe des Harns.

(Vgl. hierzu bei Urorosein.)

Die Existenz von Farbstoffen, die sich etwa von einer im Harn vorkommenden Skatoxylverbindung ableiten, ist unbewiesen. Die Existenz solcher Skatoxylverbindungen, deren Entstehung Brieger[9]) nach Fütterungsversuchen mit Skatol an Kaninchen und Hunde aus dem Auftreten von Chromogenen und roten Farbstoffen im Harn gefolgert hatte, ist nie erwiesen und durchaus unwahrscheinlich[10]). Ebenso ist die Natur eines vermeintlich isolierten skatoxylschwefelsauren Kaliums aus dem Harn[11]) [12]) nicht aufgeklärt. Andererseits ist es verfrüht, alle roten Farbstoffe, die nach Skatolverabreichung im Harn auftreten und beobachtet sind, schlechtweg als mehr oder weniger gereinigtes Indirubin anzusprechen[10]). Denn es steht mit Sicherheit fest, daß das Skatol die Muttersubstanz einer Reihe von Chromogenen bzw. Harnfarbstoffen ist, die dem Indirubin fernstehen. Ihre chemische Natur ist in keinem Fall mit Sicherheit festgestellt. Auch eine Identität mit Urorosein ist angenommen[13]) [14]), aber unwahrscheinlich[15]). Vielleicht gehören diese Farbstoffe in die Gruppe der Triindylmethanfarbstoffe[16]) (s. unten). Im einzelnen sind folgende Farbstoffe bzw. deren Chromogene beschrieben.

Das **Skatolrot** von Porcher und Hervieux[13]). Nach Skatolfütterung per os aus dem Harn von Tieren, die durch ausschließliche Milch-, Molken- oder Brotsuppenfütterung einen indicanfreien Harn liefern. (Diese Vorsicht der Fernhaltung von Indoxylverbindungen aus dem Harn ist früher nicht beobachtet worden.)[11]) [17]) Der Farbstoff wird im Harn durch ein

---

[1]) Mayer u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 256 [1900].
[2]) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **14**, 307 [1881].
[3]) Mayer u. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chemie **29**, 256 [1900].
[4]) Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **14**, 307 [1881].
[5]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chemie **7**, 403 [1883].
[6]) Külz, Archiv f. d. ges. Physiol. **30**, 485 [1883]; Zeitschr. f. Biol. **27**, 248 [1890].
[7]) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie **1**, 68 [1877].
[8]) Mann, Medical Chronicle **1905**; Biochem. Centralbl. **4**, 69 [1905].
[9]) Brieger, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft **10**, 1031 [1877]: **12**, 1988 [1879].
[10]) Maillard, L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en derivent. Paris 1903.
[11]) Otto, Archiv f. d. ges. Physiol. **33**, 607 [1884].
[12]) Mester, Zeitschr. f. physiol. Chemie **12**, 130 [1888].
[13]) Porcher u. Hervieux, Zeitschr. f. physiol. Chemie **45**, 486 [1905]; Journ. de Physiol. et de Pathol. génér. **7**, 812 [1905].
[14]) Staal, Zeitschr. f. physiol. Chemie **46**, 236 [1903] (Literatur).
[15]) Herter, Journ. of biol. Chemistry **4**, 253 [1908].
[16]) Ellinger u. Flammand, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 320 [1905].
[17]) Rößler, Centralbl. f. inn. Medizin **35**, 847 [1901].

gleiches Volumen reine HCl oder 10proz. HNO_3 (auch durch 10proz. H_2SO_4 in der Kälte, nicht durch kalte H_2SO_4 oder CH_3COOH) mit oder ohne Oxydans (H_2O_2, Alkalipersulfat) entwickelt. Längeres Stehen führt zu flockiger Abscheidung eines Farbstoffes. Er ist unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; löslich in Amylalkohol. Zusatz von Alkali bleicht, Ansäuern regeneriert die rote Farbe. Ebenso bleicht Zinkstaub in Essigsäure oder Salzsäure; Alkalipersulfat in geeigneter Menge regeneriert. Überschuß von Oxydans zerstört. Fällungsmittel sind Quecksilbernitrat, Bleiessig, nicht Bleizucker. Neben dem Skatolrot fehlt jeder Indicanfarbstoff.

Spektroskopisch findet sich in dünnen gereinigten amylalkoholischen Lösungen rechts von der *D*-Linie bei $\lambda = 577—550\ \mu\mu$. (In Lösungen des Farbstoffs im Harn außerdem hinter *D* ein schwacher Streifen, etwa bei $\lambda = 624\ \mu\mu$.) Außerdem Verdunkelung von Grün ab ins violette Ende des Spektrums. (Auf Grund dieses Spektralbefundes halten die Autoren das Skatolrot für identisch mit Urosein, was mit der Auffassung des Uroroseins[1]) als ein Derivat der Indolessigsäure nicht harmoniert.)

Skatolrot nach Grosser[2]) (angeblich auch identisch mit Urorosein) zeigt vollkommen die Eigenschaften des vorgenannten Körpers. Versuch einer Isolierung: Durch mechanisches Niederreißen des Farbstoffes an eine $BaSO_4$-Fällung im salzsauren Harn und Extrahieren der Farbe mit Alkohol, Waschen des Rückstandes mit Chloroform (Indirubinlösung), dann mit Aceton. Das Aceton löst einen Teil *II*, ein anderer bleibt ungelöst. Der Acetonabdampfrückstand, wie der alkohollösliche (chloroform- und acetonunlösliche Rückstand) Körper *I* sind löslich in NaOH. Daraus fällbar durch Neutralisation. Die beiden Körper zeigen verschiedene Löslichkeit. *I* ist löslich in Alkohol; unlöslich in Aceton, Äther, Chloroform; löslich in Aceton, etwas in Amylalkohol, wenig in Essigäther. *II* ist löslich in Alkohol, Aceton; wenig in Äther, Chloroform, Essigäther; ganz löslich in Amylalkohol. *I* gibt mit Zinkstaub erhitzt Skatolgeruch und Skatolkrystalle. *II* lieferte kein Skatol.

Chromogen eines „Skatolrots" nach Staal. Anscheinend identisch mit dem Chromogen des Uroroseins, da der aus ihm durch HCl mit Kaliumnitrit entwickelte Farbstoff die Lössungsverhältnisse des Uroroseins zeigt. Im Spektrum gibt er das Band des Uroroseins, außerdem einen zweiten, schwächeren Streifen mehr nach *E* zu gelegen. Das Chromogen selbst wird aus dem durch $(NH_4)SO_4$-Sättigung von Urobilin und Uroerythrin usw. befreiten Harn, nach Ansäuern mit Essigsäure, mit Essigäther entzogen. Die Essigätherextrakte werden mit Wasser von Indican, durch Einengen von Hippursäure, befreit. Der letzte kalte Essigätherextrakt der mehrmals durch Einengen von Hippursäure getrennten Lösung enthält das Chromogen, das als braune, sirupartige Masse zurückbleibt.

Da das Chromogen keine gepaarte Glucuronsäure oder Schwefelsäure enthält, bei der Sublimation, Reduktion oder bakteriellen Zersetzung kein Skatol liefert, so ist seine Verwandtschaft „im chemischen Sinn" zu dem Skatol und seine Beziehung zu einem „sog. Skatolrot" ganz unwahrscheinlich. Die Möglichkeit einer Entstehung aus Skatol im Sinne von Porcher und Hervieux ist damit nicht ausgeschlossen.

Anhang.

Höchstwahrscheinlich sind sowohl das Urorosein, das ein Produkt der Einwirkung von Säure aus Nitriten auf Indolessigsäure, als auch das sog. Skatolrot, das durch Ansäuern von Harn nach Skatoldarreichung entsteht, mit einer Gruppe von Farbstoffen verwandt, deren Stammsubstanz ein **Triindylmethanfarbstoff**[3]) ist. Durch Erhitzen von Indolaldehyd in Wasser mit 50proz. H_2SO_4 während 10—15 Minuten entsteht eine rote Lösung, aus der sich beim Stehen lange Krystallnadeln abscheiden. Umkrystallisation aus Eisessig. Zusammensetzung: 59,4% C, 4,63% H, 8,72% N, 29,46% H_2SO_4. Elementarformel vermutlich $(C_{25}H_{17}N_3)_2\ 3\ H_2SO_4$. Metallisch glänzende Krystalle mit dunkelgrünem Reflex. Halten Essigsäure fest, die erst nach Trocknen bei 130—140° entweicht. Schmelzpunkt unscharf. Bei 212° Sinterung, dann Zersetzung unter teilweiser Sublimation. Fast unlöslich in Wasser. Durch Erwärmen in Wasser Bräunung. Leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aceton; weniger in Essigäther; unlöslich in Benzol; wenig in kaltem, leicht in heißem Eisessig. Absorptionsspektrum in Alkohol: zwei ziemlich breite Streifen im Grün bis Blau. Der schmälere

---

1) Herter, Journ. of biol. Chemistry **4**, 253 [1908].
2) Grosser, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 320 [1905].
3) Ellinger u. Flammand, Zeitschr. f. physiol. Chemie **44**, 320 [1905].

von der Mitte zwischen *D* und *E*, bis *F* reichend, ist in größerer Schicht sichtbar, der schmälere von *E*, *b* bis *F* deutlich und scharf begrenzt. Durch NH_3-Zusatz Entfärbung zu Gelb bis Braun, unter Bildung einer ätherlöslichen Base, bisher nicht rein erhalten. Farbbase und Farbsalz (Sulfat) wird durch Zinkstaub zu einer Leukoverbindung reduziert, aus der sich durch Luftsauerstoff oder ein Oxydans der Farbstoff regeneriert. Die Konstitution des Farbstoffs leitet sich wohl von einer Leukoverbindung ab, die aus Indolaldehyd mit 2 Molekülen Indol entsteht, d. h. einem Triindylmethan $C_8H_6N : CH\langle^{C_8H_6N}_{C_8H_6N}$. Die Farbbase hätte die Formel $HO - C \equiv (C_8H_6N)_3$. Eine Synthese des Farbstoffs durch Erhitzen von Ameisensäure oder Oxalsäure mit H_2SO_4 und Indol bei Anwesenheit von $FeCl_2$, besser aus dem Produkt der Einwirkung von Chloroform und alkoholischer Kalilauge auf Indol und Eingießen in H_2SO_4, bestätigt diese Konstitutionsauffassung. Wie Indolaldehyd, so liefert α-Methylindolaldehyd[1]) mit Säuren erhitzt einen krystallisierenden roten Farbstoff. In gleicher Weise entstehen solche Farbstoffe durch Kondensation von Indolaldehyd mit Indolderivaten aus Skatol, Indolcarbonsäure, Indolessigsäure über den entsprechenden Aldehyd. Da auch Skatol beim Schmelzen mit Oxalsäure und Schwefelsäure einen blauvioletten Farbstoff liefert, so ist die Vermutung begründet, daß in der Tat das Skatolrot direkt über einem Skatolaldehyd, oder indirekt nach Entmethylierung des Skatols im Körper aus einem Indolaldehyd nach dem vorgeschriebenen Chemismus entsteht. Die vermeintliche Identität von Urorosein und Skatolrot fände so eine befriedigende Erklärung.

---

[1]) Plancher u. Ponti, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei [5] **16**, 130 [1907].

Register.

A.

D.

E.

F.

I.

J.

K.

L.

O.

P.

Q.

R.

S.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

